

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Fritz Frank, *Carl Dietrich Harries*. †. Nekrolog. (Gummi-Ztg. 38. 73. 1923.) PFLÜCKE.

William D. Harkins, *Die Stabilität der Atomkerne, die Trennung von Isotopen und die Regel der ganzen Zahlen*. *Ergänzungsnote*. Vf. geht in Ergänzung seiner früheren Ausführungen (vgl. Journ. Franklin Inst. 194. 329; C. 1923. III. 802) ein auf Atomarten von ungeradem At.-Gew., auf neueste Ergebnisse der Isotopenforschung, auf die Trennung von Isotopen durch Diffusion in gasförmigem Zustand bzw. durch systemat. Fraktionierung u. bringt eine Reihe von Photographien der Spuren von  $\alpha$ -Teilchen in Gasen (vgl. RYAN u. HARKINS, Nature 111. 114; C. 1923. III. 286). (Journ. Franklin Inst. 195. 553—73. 1923. Univ. of Chicago.) BEHRLE.

Richard C. Tolman und Richard M. Badger, *Die Entropie zweiatomiger Gase und rotatorische spezifische Wärme*. Vf. geben eine einfache mathemat. Methode zur Berechnung des Wertes  $S_2$  der Gleichung für die Entropie:

$$S = \frac{1}{2} R \ln T - R \ln p + \frac{1}{2} R \ln M + R \ln J + S_2;$$

wobei  $M$  das Mol.-Gew.,  $J$  das Trägheitsmoment u.  $S_2$  eine Konstante ist, die für alle zweiatomigen Gase, deren Moleküle durch das „Hantelmodell“ dargestellt werden können, denselben Wert hat. Die Methode wird angewandt auf 5 Formeln für die rotator. spezif. Wärme  $Q$  von REICHE (vgl. Ann. der Physik [4] 58. 657; C. 1919. III. 479) u. eine des Vfs., in welcher vorausgesetzt ist, daß die niedrigste azimutale Quantenzahl  $\frac{1}{2}$  ist. Für  $S_2$  wird der Wert 64,92 erhalten (Entropie in cal., Druck in at, Mol.-Gew. in g pro Mol., Trägheitsmoment in g qcm/Mol.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2277—85. 1923. Pasadena [Cal.], Inst. f. Technologic.) JOSEPHY.

J. J. Thomson, *Wiedervereinigung von Gasionen, chemische Gasreaktionen und monomolekulare Reaktionen*. Vf. behandelt zuerst die Frage nach dem relativen Bruchteil der Wiedervereinigung negativer u. positiver Gasionen. Der hierfür gültige Koeffizient  $\alpha$  ist für nicht zu hohe Drucke gegeben durch:

$$\alpha = \pi d^2 (U_+^2 + U_-^2)^{1/2} (1/\lambda_+ + 1/\lambda_-);$$

bei hohen Drucken durch  $\alpha = 2\pi d^2 (U_+^2 + U_-^2)^{1/2}$ . Hierbei ist  $d$  durch den Ausdruck  $e^2/d = \beta \mathcal{E}$  bestimmt ( $\beta \mathcal{E}$  = Energie eines Atomes eines einatomigen Gases bei der Temp.  $\mathcal{E}$ ),  $U_+$  u.  $U_-$  sind die mittleren Geschwindigkeiten der positiven u. negativen Ionen,  $\lambda_+$  u.  $\lambda_-$  die freien Weglängen derselben. Somit ist bei niederen Drucken  $\alpha$  dem Druck proportional, was das Experiment bestätigt; bei höheren Drucken wird es vom Druck unabhängig. Die aus obiger Gleichung für  $\alpha$  in Luft bei 0° u. 760 mm errechneten Werte decken sich gut mit dem empir. Wert. — Die Werte für  $\lambda_+$  u.  $\lambda_-$  sind nicht dem Werte  $\lambda$  für ungeladene Moll. gleich; vielmehr ist  $\lambda_+/\lambda_-$  eine Funktion von  $(\omega/\beta \mathcal{E})^{1/2}$ , wobei  $\omega$  gleich der Trennungsarbeit eines geladenen Ions von einem ungeladenen Mol. ist. Wird die negative Ladung durch Elektronen transportiert, so zeigt es sich, daß infolge des großen Unterschieds zwischen den Massen der Elektronen u. der Moll., mit denen diese zusammenstoßen, die freie Weglänge eines Elektrons außerordentlich groß ist, außer wenn die Energie eines Elektrons beim Zusammenstoß mit einem Elektron

innerhalb des Mol. des Gases mit dem Ionisierungspotential des Gases vergleichbar ist. Ein Ausdruck für den Betrag der Vereinigung zwischen Elektronen u. positiven Ionen wird entwickelt. Ferner wird der relative Betrag der B. komplexer Ionen festgelegt sowie das Verhältnis zwischen einfachen u. komplexen Ionen im Gleichgewichtszustand. Es zeigt sich, daß die Bedingungen dafür, daß ein Hauptteil der Ionen komplex ist, mit denen zusammenfallen, daß die freie Weglänge eines Ions bedeutend kleiner ist als die eines ungeladenen Mol. Vf. gibt Ausdrücke für die Zeitintervalle, die zur B. eines komplexen aus einem positiven Ion oder eines negativen Ions aus einem Elektron nötig sind; die Werte für letzteren Vorgang sind von der gleichen Größenordnung wie die von LOEB experimentell gefundenen.

Die gleichen Prinzipien werden dann auf die chem. Reaktionen angewendet; es werden Gleichungen für den Betrag der B. u. Zers. einer Verb.  $AB$  entwickelt. Sind  $p$  u.  $q$  die Zahlen der Einzelteilchen  $A$  u.  $B$  in der Volumeneinheit u.  $\alpha p q$  die Zahl der pro Sekunde sich vereinigenden Teilchen, so wird  $\alpha$  durch einen Ausdruck der gleichen Form wie das oben erwähnte  $\alpha$  der Ionenvereinigung gegeben; bei nicht zu hohen Drucken ist es dem Druck proportional. Die Dissoziation der Verb.  $AB$  wird durch Stöße mit Gasmoll. verursacht; die gegen diese mechan. Art der Dissoziation erhobenen Einwände sind nicht stichhaltig, wenn die B. der Verb. in der angenommenen Weise erfolgt. Der Einfluß eines Zufügens „polarer“ Moll. auf eine Beschleunigung der Reaktion wird diskutiert u. als außerordentlich groß befunden (Einfluß von Feuchtigkeit auf Rkk.). Vf. gibt weiterhin einen Ausdruck für monomolekulare Rkk. in festen Körpern; ebenso wird der bestimmende Einfluß der Natur der Gefäßwände auf Gasrkk. diskutiert. Der monomolekulare Umsatz wird quantitativ unter Zugrundelegung der Ansicht abgeleitet, daß der Zerfall in einer bestimmten Anzahl „aktivierter“ Moll. stattfindet; die B. der letzteren erfolgt in Gasen infolge von Zusammenstößen, in festen Körpern infolge zahlreicher, durch diese pulsierende Verschiebungswellen. Für die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit ist auch noch die Größe maßgebend, welche angibt, wieviel Moll. in der Zeiteinheit den akt. Zustand annehmen u. verlassen, auch für diese gibt Vf. nähere Angaben. (Philos. Magazine [6] 47. 337—78. 1923. Cambridge, Univ.) FRB.

A. Joffé, M. Kirpicheva und M. Levitzky, *Die Elastizitätsgrenze und Dehnung von Krystallen*. (Vgl. JOFFÉ u. KIRPICHEVA, Philos. Magazine [6] 43. 204; C. 1922. I. 1003.) Vf. geben graph. die Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze bei verschiedener Orientierung eines  $NaCl$ -Krystalls wieder. Fällt die Längsachse des Probestückes mit der [100]-Richtung zusammen, so nimmt die Elastizitätsgrenze von  $900 \text{ g/mm}^2$  bei Zimmertemp. mit steigender Temp. bis 0 beim F. ab. Für die [110]- u. [111]-Richtungen liegen die Elastizitätsgrenzen bei etwas höheren Werten. Die Reißfestigkeit ist unabhängig von der Temp. u. liegt von  $-190^\circ$  bis  $650^\circ$  bei  $450 \text{ g/mm}^2$ . Bei  $200^\circ$  fällt für die [100]-Richtung die Reißfestigkeit mit der Elastizitätsgrenze zusammen. Unter  $200^\circ$  erfolgt daher das Reißen des Krystalles, bevor ein Fließen eintritt, u. deshalb erscheint das  $NaCl$  spröde. Über  $200^\circ$  dagegen tritt vor dem Reißen ein Fließen des Krystalles ein, welches ihn plast. erscheinen läßt. Bei der mechan. Beanspruchung eines  $NaCl$ -Krystalles tritt ein Gleiten u. eine Umorientierung einzelner Teile ein. Es kann dabei die Bruchgrenze erheblich anwachsen u. Werte bis  $5000 \text{ g/mm}^2$  erreichen. Röntgenograph. ist diese Umorientierung nachweisbar. (Nature 113. 424—25. Petersburg, Physikal. Techn. Röntgeninst.) BECKE.

W. Geib, *Zur Elastizität der Metalle*. (Ztschr. f. Metallkunde 15. 297—302. 1923. — C. 1924. I. 1618.) WILKE.

A. S. Russell, *Die Isotopen von Blei*. Vf. diskutiert im Anschlusse an ASTONs Arbeiten seine frühere Schlußfolgerung, daß gewöhnliches  $Pb$  sich aus den



Isotopen 204, 205, 206, 207, 208 u. 210 zusammensetzt, von denen 206 u. 208 überwiegen. Diese beiden u. 210 sind Endprodd. radioakt. Serien, 207 möglicherweise auch. Die Frage, ob gewöhnliches *Pb* radioakt. Herkunft ist, bleibt vorläufig noch eine offene. — Vf. bespricht ferner die Isotopen von *Nd*, *Dy* u. *Y*. — *La* enthält sehr wenig 137; *Au* wohl kaum 199; *Ho* ist hauptsächlich 165; *Te* sollte 122 enthalten. Vf. hebt schließlich hervor, daß genannte Massenzahlen (Isotopen) nur vorläufige sind u. der experimentellen Bestätigung bedürfen, jedoch die wahrscheinlichsten sind, die sich unter den gemachten Annahmen aus den radioakt. Tatsachen ableiten lassen. (Nature 112. 619—20. 1923. Oxford.) K. WOLF.

Robert N. Pease, *Die Adsorption von Gasen an Kupfer*. Vf. mißt die Adsorptionsisothermen von  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO$  u.  $N_2$  an metall. *Cu* bei  $0^\circ$  u. Drucken zwischen 0 u. 760 mm Hg nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. S. 5). Der tote Raum des App. wurde mit He gefüllt, welches nicht von Cu adsorbiert wird. Die Kurven zeigen, daß die Adsorption nicht nur vom *P*, sondern auch sehr stark vom Druck abhängt. Bei 10 mm Hg ist die Reihenfolge in den adsorbierten Voll.  $N_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ , während bei 760 mm die Voll. in der Reihenfolge  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  ansteigen, die FF. wachsen in der Folge  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ . Die Adsorptionsisothermen von  $H_2$ ,  $C_2H_4$  u.  $CO$  sind einander ähnlich. Die gefundenen Daten werden am besten durch die Gleichung von LANGMUIR (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1361; C. 1919. I. 900)  $V_{ads} = [ap / (1 + ap)] V_{sat}$  wiedergeben, wobei *a* u.  $V_{sat}$  Konstanten sind. Wahrscheinlich sind bei einem Adsorbens wie gekörntem Cu adsorbierende Zentren von verschiedener Aktivität über die Oberfläche verstreut. Unter der Voraussetzung einer gewissen mittleren Verteilung dieser Zentren geht die Langmuirsche Gleichung in eine Gleichung mit 3 Unbekannten über, die innerhalb der Grenzen der experimentellen Fehler die gemessenen Werte für  $H_2$ ,  $CO$  u.  $C_2H_4$  wiedergibt. Ferner wurde der Einfluß von *Hg* auf die Adsorption von  $H_2$ ,  $C_2H_4$  u.  $CO$  untersucht. Die Adsorptionsisothermen sind bei Ggw. von *Hg* fast parallel zu sich selbst zur Druckachse hin verschoben, was einer Abnahme in den adsorbierten Voll. entspricht, u. zwar beträgt die Abnahme bei 1 at für  $CO$  4,85;  $H_2$  3,40 (92%) u. für  $C_2H_4$  1,60 (14%) ccm; bei 100 mm Druck 5,00, bezw. 2,70 bezw. 1,90. Die Abnahme der Adsorptionsfähigkeit war mit einer Abnahme der katalyt. Wirksamkeit des Cu bei der Rk.  $C_2H_4 - H_2$  im Verhältnis 200 : 1 verbunden. Ähnlich wie *Hg* wirkt Erhöhung der Temp. vergiftend auf die Adsorption. Auf  $450^\circ$  erhitztes Cu adsorbiert bei 1 at von  $H_2$  nur 70%, von  $C_2H_4$  nur 22%, der bei  $0^\circ$  adsorbierten Voll. — Eine Cu-Oberfläche scheint akt. zu sein, wenn auf ihr Atome, deren Felder sehr ungesätt. sind, verstreut sind. Atome dieser Art befinden sich auf den Erhebungen der Oberfläche in Gruppen. Die D. des akt. Cu wurde um 2,5% geringer gefunden als die von massivem Cu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2296—2305. 1923. Virginia, Princeton Univ.) JOSEPHY.

Muriel Elaine Robinson, *Hämoglobin und Methämoglobin als oxydative Katalysatoren*. *Hämoglobin*, *Methämoglobin* u. *Hämin* sind wirksame Katalysatoren bei der *Autoxydation von Leinsamenöl*; *Hämatoporphyrin* zeigt nicht die gleiche Aktivität. Die Katalyse beruht auf dem Fe-Gehalt des Mol. Die zur Erzielung derartiger Katalysen notwendige Fe-Konz. im Blutpigment ist bedeutend geringer als die entsprechend notwendige bei Anwendung anorgan. Fe-Salze. Zusatz von neutralem KCN in dem anwesenden Fe äquivalenten Mengen ist ohne Einfluß auf die katalyt. Wrkg. Der leicht hemmende Einfluß hoher Cyanidkonz. dürfte auf physikal. Änderungen im kolloidalen System beruhen. (Biochemical Journ. 18. 255—64. Cambridge, Biochem. Lab.) WOLFF.

A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Günther-Schulze, *Kathodenfall, Ionisierungsspannung und Atomgewicht*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 15. 244; C. 1923. III. 423.) Aus der anscheinend linearen Beziehung zwischen der von einem Primärelektron erzeugten Kationenzahl  $n$  u. dem At.-Gew.  $M$  der Kationen, lautend:  $n = 0,245 M + 4$  läßt sich der mittlere n. Kathodenfall  $V_n$  für irgendein Gas aus seinem At.-Gew. u. seiner Ionisierungsspannung  $V_i$  angenähert berechnen. Es ist  $V_n = (0,245 M + 4) \cdot V_i \cdot \alpha$  Volt, wo für alle einatomigen Gase  $\alpha = 1$  ist, u. für die elektronenaffinen Gase  $\alpha$  aus den Stoßverlusten u. der Wirksamkeit der Stöße zu berechnen ist. Die weiteren Berechnungen zeigen, daß der Wirkungsgrad der Ionisierung durch Kationen in erster Annäherung dem Quadrat ihres At.-Gew. umgekehrt proportional ist. (Ztschr. f. Physik 20. 153–58. 1923.) K. WOLF.

A. Günther-Schulze, *Die Berechnung des normalen Kathodenfalles in Gasgemischen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. leitet eine Gleichung ab, aus der der normale Kathodenfall  $V_m$  in dem Gemisch zweier Gase aus dem Verhältnis  $\lambda_2/\lambda_1$ , der freien Weglängen,  $V_{i2}/V_{i1}$ , der Ionisierungsspannungen,  $\beta_2/\beta_1$ , der Ionisierungsausbeuten,  $\alpha_2/\alpha_1$ , der Stoßverluste, den beiden Kathodenfällen  $V_1$  u.  $V_2$ , sowie dem Mischungsverhältnis sich berechnen läßt. Die berechneten Werte von  $V_m$  stimmen für Gemische einatomiger Gase mit den Messungen gut überein. Die gemessene  $V_m$ -Kurve besitzt einen sich über die berechnete Kurve erhebenden „Buckel“, der um so höher ist, je größer die Reaktionsfähigkeit der aus Metalldämpfen oder mehratomigen Gasen bestehenden Komponenten des Gemisches unter Berücksichtigung der Ionisierungswirkg. ist. Die Beseitigung der im Glimmlicht von den Primärelektronen gebildeten Kationen durch B. chem. Verbb. wird für das Auftreten des Buckels verantwortlich gemacht. In Gemischen von Ar-O zeigt sich ein nicht sehr großer aber deutlicher, in He-O ein recht ausgeprägter Buckel. Demnach werden Ar-Ionen in geringem, He-Ionen in beträchtlichem Umfange durch O<sub>2</sub> eingefangen: infolge der Ionisierung werden O-Verbb. von He u. Ar gebildet. Dieser durch graph. Darst. der Meßresultate veranschaulichte experimentelle Befund rüttelt an dem Dogma von der absol. Verbindungsunfähigkeit dieser beiden Edelgase u. findet für He eine Stütze in einer Unters. von FRANCK u. KNIPPING (Ztsch. f. Physik 1. 320; C. 1921. III. 1392), in der ebenfalls gezeigt wird, daß unter der Wrkg. von Elektronenstößen eine reaktionsfähige metastabile He-Modifikation sich zu bilden vermag. (Ztschr. f. Physik 21. 50–59. Charlotterburg.) K. WOLF.

A. Günther-Schulze, *Der Normalgradient von Gasen und Gasgemischen bei der selbständigen Entladung*. (Vgl. S. 1892.) Der Normalgradient  $\sigma$  wird aus der Beziehung ermittelt  $e = \sigma l p$ , worin  $e$  den Spannungsverlust (in V.) bei der selbständigen Entladung in Gasen,  $l$  die Abfallstrecke,  $p$  den Gasdruck (mm Hg) bedeutet. Theoret. Betrachtungen ergeben, daß bei der Messung von  $\sigma$  folgende Bedingungen zu erfüllen sind: planparallele Elektroden größerer Ausdehnung; weit voneinander entfernte Wände; Extrapolieren auf die Temperaturerhöhung Null in der Gasstrecke; Kathode auf konstanter Temp. Diesen Forderungen entsprechend wurde ein Gefäß konstruiert, welches einen Eisenklotz (8,5 cm Durchmesser, 2,5 cm Höhe) als Kathode u. eine verschiebbare Anode aus Eisenblech enthielt. Bei konstant gehaltener Stromstärke von 50 Milliampère wurde die Abhängigkeit der Feldstärke vom Elektrodenabstand bestimmt u. die auf den Abstand 0 extrapolierte Feldstärke in die obere Gleichung eingesetzt (die Feldstärke ist  $e/l$ ). — Ar:  $\sigma$  wächst mit dem Druck ( $p = 2,98$ – $21,33$  mm Hg), auf den Nulldruck extrapoliert, beträgt  $\sigma_0$ , 1,04 V/cm mm Hg. — He:  $\sigma_0 = 0,80$  (vorläufiger Wert). — Ne:  $\sigma = 0,493$ . — H<sub>2</sub>:  $\sigma_0 = 2,23$ . Die Feldstärke nimmt mit steigendem Elektrodenabstand ab;  $\sigma$  mit steigendem Gasdruck zu (3– $28,3$  mm Hg); die Zunahme von  $\sigma$  mit Stromstärke ist nur gering-



fugig. —  $N_2$ :  $\sigma_0 = 3,25$ , nahezu unabhängig vom Druck; mit zunehmender Stromstärke nimmt er ab. —  $O_2$ :  $\sigma_0 = 13,1$ ; der Wert ist aber unsicher infolge einer starken Erwärmung der Gasstrecke (auf ca. 1000°). — Wasserdampf:  $\sigma_0 = 50$ ; der Wert ist indessen noch weniger festgestellt als beim  $O_2$ , da  $H_2O$  das „klebrigste“ der untersuchten Gase ist, so daß die Stoßverluste sehr beträchtlich sind.  $e/p$  fällt mit steigendem Druck (1,55—11,32 mm Hg) u. mit wachsender Stromstärke. — Für Gasgemische  $O + He$ ,  $O + H$ ,  $Ar + H$ ,  $Ar + O$  u.  $N + O$  wird die Abhängigkeit des  $\sigma$  von der Konz. ermittelt u. nebst der Konzentrationsabhängigkeit des normalen Kathodenfalles (vgl. S. 1893) in Kurven wiedergegeben. Die beiden Kurven zeigen einen Buckel bei mittleren Konz.; einer früheren Annahme (vgl. vorst. Ref.) gemäß wird derselbe durch B. chem. Verb. erklärt. — In Anlehnung an HERTZ (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 19. 268 [1917]) werden die Elektronengeschwindigkeit u. der Dissoziationsgrad berechnet; es ergab sich, daß die Stoßverluste im allgemeinen sehr gering sind u. nur in W. ca. 1% der Elektronenenergie erreichen; daß die Beweglichkeit von Elektronen, auf Atmosphärendruck umgerechnet, in He 1880, in Ne 1330, in Ar 590 qcm/V. sec. beträgt; daß die Dissoziationsgrade von der Größenordnung  $10^{-8}$  sind. (Ztschr. f. Physik 22. 70—97. Charlottenburg, Phys. techn. Reichsanstalt.)

BIKERMANN.

John Q. Stewart, *Opazität eines ionisierten Gases*. Vf. wendet die klass. Theorie der opt. Eigenschaften der Metalle, in denen freie Elektronen vorhanden sind, auf ein ionisiertes Gas an. Die den Elektronen durch das elektromagnet. Strahlungsfeld mitgeteilte Vibrationsenergie wird infolge von Zusammenstößen mit Moll. in therm. Bewegung umgesetzt. Sind  $\lambda$  die Wellenlänge u.  $p$  der Druck, so ergibt sich der Absorptionskoeffizient zu  $\lambda^2 p^2$ ; ferner vollzieht sich auch ein Streuungseffekt, der proportional  $p$  u. unabhängig von  $\lambda$  ist; letzterer ist jedoch für Drucke über  $10^{-4}$  at ziemlich bedeutungslos. Die entwickelten Gleichungen werden schließlich angewendet: 1. Auf die Opazität der Dämpfe explodierter Drähte. Der von ANDERSON (Astrophys. Journ. 51. 37. [1920]) ausgeführte Vers. ergibt jedoch gegenüber dem theoret. berechneten Wert einen etwa 200mal größeren Opazitätswert, der umgekehrt proportional  $\lambda$  oder  $\lambda^2$  variiert. 2. Opazität der Sonnenatmosphäre. Unter Benutzung der Sahaschen Theorie zur Ermittlung der Ionisierung werden Koeffizienten errechnet, denen zufolge offenbar die Absorption durch Elektronen die wesentliche Veranlassung zur Opazität der Sonnenphotosphäre bildet. Es läßt sich folgern, daß alles Licht, das aus Bezirken stammt, in denen der Druck  $> 0,01$  at ist, völlig absorbiert wird, so daß alle zu uns gelangende Strahlung von einer sphär. Hülle sehr verd. Gases herrührt. 3. Opazität der Riesensterne. Berechnungen auf Grund der von EDDINGTON gegebenen Beziehung zwischen Temp. u. Druck der Sterne ergeben annähernde Übereinstimmung mit den Eddingtonschen Opazitätswerten. (Physical Review [2] 22. 324—32. 1923. Princeton Univ.)

FRANKENBURGER.

V. Kondratjoff und N. Semenov, *Ionisation von Salzdämpfen*. Die benutzte Methode war der von SMYTH (S. 1145) wesensgleich. Die Salzdämpfe stiegen senkrecht zur Elektronenrichtung aus einem erhitzten Gefäß u. kondensierten sich am Boden eines mit fl. Luft gefüllten Gefäßes ein wenig oberhalb der Kathode. Nach der Erörterung der Fehlerquellen, die eine 10%ig. Unstimmigkeit bewirken können, geben Vf. Kurven, die die Aufladungsgeschwindigkeit des die Ionen auffangenden Elektrometers in Funktion des die Ionen ablenkenden Magnetfeldes darstellen. Zur Untersuchung gelangten  $HgCl_2$  u.  $HgJ_2$ .  $HgCl_2$  liefert negative Ionen mit der Masse 28—34, d. h.  $Cl^-$ ; die Intensität des Stromes nimmt mit der Temp. des erhitzten Gefäßes (bis 97°) stark zu; positive Ionen sind noch nicht untersucht.  $HgJ_2$  zeigt Maxima bei negativen Ionen mit Masse 140, d. h.  $J^-$ , u. positiven mit Massen 100 (vielleicht  $Hg^+$ ), 132 (vielleicht  $J^+$ ), 185 (wahrscheinlich

Hg), 290 (wahrscheinlich HgJ) u. 426 (wahrscheinlich HgJ<sub>2</sub>). Für die B. von J' ist die Elektronengeschwindigkeit von 11 V erforderlich; der J'-Strom steigt rasch mit steigender Geschwindigkeit, bei 16 V erreicht er 0,5 bis 0,1 seines Wertes bei 30 V. (Ztschr. f. Physik 22. 1—8. Petrograd, Phys.-techn. Röntgeninst.) BIKERMAN.

Leonard B. Loeb, *Die absoluten Beweglichkeiten negativer Ionen in Luft*. (Vgl. auch S. 533.) Vf. diskutiert die Verschiedenheit der Messungsergebnisse der Beweglichkeiten negativer Ionen in Luft je nachdem, ob die Erzeugung der Ionen unmittelbar innerhalb des beschleunigenden Kondensatorfeldes oder in einer davor liegenden, mit einer Hilfnetzelektrode abgetrennten Vorkammer erfolgt. Eine Deutung, die auf der Annahme zeitlicher Veränderungen der Ionen beruht, wird als unhaltbar nachgewiesen u. die Diskrepanz der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate damit erklärt, daß die im 2. Fall angewandte Hilfsfeldstärke durch das Netz „hindurchdringt“ u. falsche Beweglichkeit vortäuscht. Vf. bringt sodann noch eine eingehende Diskussion der verschiedenen *Messmethoden der Ionenbeweglichkeit* u. gelangt zu dem Schluß, daß die Rutherfordische Wechselstrommethode mit Ionen, die durch Anlagerung photoelektr. ausgelöster Elektronen an Gasmoll. entstehen, die einwandfreieste Best. darstellt. Messungen mittels dieser Methode ergeben die Beweglichkeit der negativen Ionen in Luft zu  $2,18 \pm 0,04$  cm/sec. pro Volt/cm an Stelle des üblich angenommenen Wertes von 1,8 cm/sec. (Journ. Franklin Inst. 196. 537—46. 1923. Chicago, Univ.) FRANKENBURGER.

F. W. Aston, *Über die Geschwindigkeit der positiven Ionen im Crookeschen Dunkelraum*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London [Serie A] 79. 80; C. 1908. I. 511.) Bisher bestand ein Widerspruch zwischen den beiden berechneten Werten für die Geschwindigkeit positiver Ionen an der Kathodenoberfläche, von denen der eine aus der gemessenen Raumladung u. dem durch die Röhre fließenden Gesamtstrom berechnet, der andere aus der bei hohen Drucken gemessenen Beweglichkeit erhalten wurde. Vf. bezeichnet letzteren Wert als endgültig falsch u. zeigt, daß obiger Widerspruch fast vollständig verschwindet, wenn die Geschwindigkeit aus einleuchtenderen Annahmen berechnet wird. Die diesbezüglichen mathemat. Ausführungen sind im Original nachzulesen. Aus einer Tabelle sind die beiden berechneten Werte  $K_1$  u.  $K_2$  für H<sub>2</sub>, He, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr, X zu entnehmen. Es zeigt sich im allgemeinen, daß das Verhältnis  $K_1/K_2$  abnimmt mit der Druckabnahme bei konstantem Strom u. ebenfalls abnimmt mit ansteigendem Strom bei konstantem Druck in ein u. demselben Gas. Eine zweite Tabelle bringt Versuchsergebnisse, die mit einer Al-Schutzringkathode in He erhalten wurden, das ausreichende Spuren von Verunreinigungen enthält, um übereinstimmende Dunkelraummessungen zu ermöglichen. Die für  $K_1$  u.  $K_2$  erhaltenen Werte (Drucke zwischen  $80,0 \cdot 10^{-3}$  u.  $22,9 \cdot 10^{-2}$  mm Hg) zeigen bemerkenswerte Übereinstimmung. (Proc. Royal Soc. London Serie A 104. 565—71. 1923. Cambridge.) K. WOLF.

W. F. Colby, *Notiz über die Formulierung der infraroten Absorptionsbanden*. Vf. führt nach KRATZER (S. 11) in die Formel für die beiden Absorptionsbanden von HCl Halbparametern ein u. berechnet hieraus die einem Quantensprung von 1 auf 2 entsprechende Kombinationsbande in guter Übereinstimmung mit der neuerdings (vgl. COLBY, MEYER, BRONX, S. 9) beobachteten schwachen Absorptionsbande. (Astrophys. Journ. 58. 303—6. 1923. Michigan, Univ.) K. WOLF.

B. O. Hutchinson, *Bogen- und Funkenspektren von Aluminium, Zink und Kohlenstoff im äußersten Ultraviolett*. Unter Benutzung eines Gitterspektrographen wurden die Bogenspektren von Al, Zn u. C bis  $\lambda$  696, 768 u. 595, u. die entsprechenden Funkenspektren bis  $\lambda$  678, 467 u. 460 gemessen u. die Linienintensitäten verglichen. Die Versuchsergebnisse sind in 3 Tabellen geordnet. Die Bogenspektren der Metalle erfahren durch diese Unters. eine Erweiterung von  $\lambda$  1376 bis  $\lambda$  595. Bzgl. der Wellenlängenberechnung u. der Auswertung der Platten



sei auf das Original hingewiesen. (Astrophys. Journ. 58. 280—93. 1923. Chicago, Univ.) K. WOLF.

Richard Gans, *Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit „Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten“*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 17. 353; C. 1923. III. 1592.) Die sich auf Zucker- u. NaCl-Lsgg. beziehenden Zahlenwerte werden nach neueren Angaben etwas korrigiert. — Es wird der Lichtdruck auf H<sub>2</sub>-Moll. im intraplanetaren Raum berechnet. (Ztschr. f. Physik 22. 44—50. La Plata, Inst. de Fisica.) BIKERMAN.

E. B. Ludlam und W. West, *Die Phosphoreszenz von geschmolzenem durchsichtigem Quarz*. Vf. weisen auf die von CHAPMAN (vgl. S. 1745) beschriebene Erscheinung hin, welche auch in Entladungsröhren auftritt, welche mit Halogenen, H<sub>2</sub>, Halogenwasserstoffen gefüllt sind. Quarz beginnt zwischen 176—186  $\mu$  Licht zu absorbieren. Die Farbe seiner Phosphoreszenz hängt weitgehend von Verunreinigungen ab. (Nature 113. 389. Edinburgh, Univ.) BECKER.

Gebhard Wiedmann, *Über die Entwicklung der normalen und selektiven Lichtelektrizität seit 1914*. Krit. Besprechung der die n. lichtelektr. Wrkg. sowie die selektive Lichtelektrizität betreffenden Arbeiten. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 19. 112—141. 1922.) PFLÜCKE.

#### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

Alfred Schulze, *Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen*. (Vgl. Ztschr. f. Metallkunde 15. 155; C. 1923. III. 1250.) Schluß der Unterss. Bei Modifikationsumwandlungen sind Leitfähigkeitsänderungen bei Fe, Ni, Zn, Th u. Sn zu beobachten. Beim F. eines Metalles ändert sich sein Widerstand, aber nicht sprunghaft. Vf. gibt die betreffenden Werte tabellar. an, desgleichen die bei Änderung des Druckes auftretenden Werte. Verformung bewirkt gleichfalls Widerstandsänderungen, die auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. Im Magnetfeld ist der Effekt bei paramagnet. u. schwach diamagnet. Substanzen schwach, stärker bei ferromagnet. u. verschieden bei stark diamagnet. Weiter erwähnt Vf. die Leitfähigkeit bei Gleich- u. Wechselstrom, bei Belichtung u. Bestrahlung; den Einfluß der Krystalstruktur u. Pulver u. dünne Schichten. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 48—54.) ULMANN.

G. Athanasiu, *Wärmewirkung der Strahlung auf die in Lösungen ihrer Salze eintauchenden Metalle*. (Vgl. S. 1322.) Die durch Belichtung mittels einer Quarz-Hg-Lampe bewirkte Erwärmung der Elektrode u. des Elektrolyten wurde ermittelt, indem man die Elektrode durch ein empfindliches Thermometer ersetzte. Aus bekannten Temperaturkoeffizienten der EK. u. den beobachteten Erwärmungen läßt sich der Anteil der Wärmewrkg. in den EKK. photoelektr. Ketten berechnen; für die Systeme Hg-HgNO<sub>3</sub>, Hg, Pb-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb u. Pt-PtCl<sub>4</sub>. Pt ist die Übereinstimmung quantitativ: das Licht hat nur eine Wärmewrkg. In den Ketten mit Ag, Cu, Cd u. Zn überlagert sich der Wärmewrkg. die Wrkg. der chem. Veränderung der Oberfläche; der Sinn der EK. in erster Zeit der Bestrahlung (negativ für Ag, positiv für die übrigen) ist aber mit dem Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten der EK. im Dunkeln ident. Der photoelektr. Effekt an denselben Metallen in Gasen ist so schwach im Vergleich mit den durch Bestrahlung erzeugten Strömen in Lsgg., daß seine Rolle in dieser Erscheinung sicher eine ganz untergeordnete ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 561—63.) BIKERMAN.

W. Tuyn und H. Kamerlingh Onnes, *Messungen betreffend den elektrischen Widerstand von Indium im Temperaturgebiet von flüssigem Helium*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. Serie IIIA. 7. 289—94. — C. 1924. I. 1637.) BEHRE.

Cecil Whitefield Davies und Lawson John Hudleston, *Überführungszahlen und Ionenkomplexität von Flußsäurelösungen*. Die Überführungszahlen von 0,016-n.

bis 2,3-n. HF wurden bestimmt. Die HF wurde dargestellt durch trockene Dest. von KHF<sub>2</sub> im Pt-Gefäß u. Absorption der Gase durch Eis (aus dest. W.) in einem Wachsgesäß. Sie erwies sich als frei von SiO<sub>2</sub>. Die Titration geschah durch Wägung der HF u. der zugesetzten, gegen Bernsteinsäure eingestellten NaOH (aus metall. Na) mit Phenolphthalein als Indicator. Die Verss. bestätigten die von PICK (NERNST-Festschrift 360; C. 1912. II. 802) angenommene B. von HF<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen, für deren Beweglichkeit als angenäherter Wert 75 ermittelt wurde. Die Konz. der 3 Ionen in HF-Lsgg. der genannten Konz. wurde bestimmt; es ist  $K_1 = \frac{[HF_2^-] \cdot [H^+]}{[HF] \cdot [F^-]} = 4,7$ . Bei unendlicher Verd. findet nur einfache Dissoziation in H<sup>+</sup> u. F<sup>-</sup> statt. Der Rechnung wurden zu Grunde gelegt außer eigenen Bestst. der Überführungszahlen die Leitfähigkeitsmessungen von DRUSSEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 44. 312; C. 1905. I. 1208), die Beweglichkeit von H<sup>+</sup> = 347 nach KOHLRAUSCH u. die von F<sup>-</sup> = 53,4 nach ABEGG („Handbuch“, Bd. 4, Abt. 2, S. 23.) (Journ. Chem. Soc. London 125. 260—68. Aberystwyth, Univ.) HERTEE.

Pierre Weiss und R. Forrer, *Über die magnetischen Isothermen des Nickels.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1046—49.) BEHRLE.

#### A<sub>2</sub>. Kolloidchemie.

Jacques Loeb, *Hydrophile und hydrophobe Kolloide und der Einfluß der Elektrolyte auf Membranpotentiale und kataphoretische Potentiale.* (Vgl. S. 1009.) Niedere Säure- u. Alkalikonz. wirken bei Membranpotentialen von Proteinen aufladend, niedere Salzkonz. nur entladend. Bei kataphoret. Potentialen haben niedere Salz- u. niedere Alkalikonz., in manchen Fällen auch niedere Säurekonz. aufladende Wrkg. Dieser Unterschied ist aus dem verschiedenen Ursprung der beiden Potentiale verständlich. In bezug auf Entladung verhalten sich jedoch die beiden Potentialtypen insofern gleich, als nach Erreichung einer maximalen Potentialdifferenz Säuren, Alkalien u. Neutralsalze auf kataphoret. u. Membranpotentiale deprimierend wirken. Bei den Membranpotentialen von Eiweißlösungen u. -Gelen wird der deprimierende Effekt dieser Elektrolyte gleichmäßig durch das DONNAN-Gleichgewicht erklärt, u. es fragt sich, ob dies in ähnlicher Weise auch bei den kataphoret. Potentialen zulässig ist. Es wird festgestellt, daß der deprimierende Effekt des wirksamen Ions bei den kataphoret. Potentialen nur von der Wertigkeit u. nicht von der chem. Natur des Ions bestimmt wird, wie das früher auch schon bei Membranpotentialen (LOEB u. KUNITZ, Journ. Gen. Physiol. 5. 665; C. 1923. III. 1492) gezeigt worden. Die gleiche Wertigkeitsregel gilt auch für die Wrkg. von Säuren auf die kataphoret. Potentialdifferenz von gelatineüberzogenen Kollodiumteilchen. Wenn man berechtigt ist, aus der Gültigkeit dieser Wertigkeitsregel für kataphoret. Potentiale zu schließen, daß der deprimierende Effekt der Elektrolyte auf die kataphoret. Potentialdifferenz auch durch das DONNAN-Gleichgewicht bestimmt wird, was übrigens WILSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1982; C. 1917. I. 299) bereits behauptet hat, dann ist die Analogie zwischen der deprimierenden Wrkg. von Elektrolyten auf Membranpotentiale von hydrophilen u. auf die kataphoret. Potentiale von hydrophoben Kolloiden verständlich. (Journ. Gen. Physiol. 6. 307—28. New York, ROCKEFELLER Inst.) GERNGROSS.

N. Schoorl, *Viscosimetrische und refraktometrische Untersuchung des Ausflockungsvorganges eines lyophilen Kolloids.* Eine langsame u. allmähliche Koagulation tritt bei Lsg. von Hühnereiweiß nach Vermischen mit verd. HCl ein. Dabei findet, im allgemeinen gleichlaufend, allmähliche Zunahme der Viscosität u. Abnahme des Brechungsindex statt, beides nach Art eines autokatalyt. Prozesses. Die erste Abweichung von der Norm läßt sich leichter an der Änderung der Viscosität erkennen. Man wird danach auch bei Blutserum beide Methoden anwenden können. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 48. 203—6. Utrecht, Univ.) SPIEGEL.



**H. G. Bnngenberg de Jong**, *Der elektroviscose Effekt in Lösungen von löslicher Stärke*. In Fortsetzung der Verss. von KRUYT, DE JONG (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 250; C. 1923. I. 1471) über den elektroviscosen (quasiviscosen) Effekt in Agarsolen, untersucht Vf. das Auftreten dieses Effektes in Stärkesol (aus Amylum solubile von MERCK). Die Messung der Viscosität erfolgt im OSTWALDschen Viscosimeter (in etwas abgeänderter Form). — Stärkesol gehorcht vollständig dem POISEUILLESchen Gesetz. Analog dem Agarsol bringen schon ganz geringe Konz. zugesetzter Neutralsalze den Effekt zum Verschwinden. Ohne Einfluß ist die Wertigkeit des Anions des zugesetzten Salzes, während die Viscositätsabnahme mit der Wertigkeit des Kations wächst. Das Sol ist schwach negativ geladen. Abweichend von den andern Salzen ruft Hexaäthylendiaminhexoltetracobaltinitrat  $[\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co en}_{2,5}]_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (en = Äthylendiamin) Umkehrung der Ladung hervor und die Viscositätsabnahme unter dessen Einfluß entspricht den theoret. Betrachtungen von SMOLUCHOWSKY (Kolloid-Ztschr. 18. 190; C. 1916. II. 631). Salzsäure verhält sich ähnlich den Neutralsalzen. Alkalienzusatz  $[\text{NaOH}$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2]$  verhält sich abweichend, was Vf. einer Zunahme der lyophilen Eigenschaften des Sols in alkal. Medien zuschreibt. — Vf. schließt aus den Unterss. im Gegensatz zu SAMEC (Kolloidchem. Beihefte 4. 132; 5. 141; C. 1913. I. 632; 1914. I. 37), daß die untersuchten Stärkelagg. keine wahren Elektrolytlagg. sind, sondern typ. kolloidale Lagg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 189–202. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.) KIEHLÖFER.

**The Svedberg und Bruno A. Stein**, *Dichte und Hydratation in Gelatinesolen*. Mit der OSTWALDschen Modifikation des SPRENGELschen Pyknometers werden Dichtebest. an 5%, ig. Gelatinesolen bei 35,2° bei Ggw. verschiedener Stoffe u. wechselnden  $\text{pH}$ -Werten gemacht. Es zeigt sich, daß die D. bei allen verwendeten Säuren mit wachsender Säurekonz. bis zu einem Maximum bei  $\text{pH}$  3,0 steigt u. gegen ein Minimum wahrscheinlich bei etwa  $\text{pH}$  4,7 abfällt. Es ergibt sich also Ähnlichkeit zwischen Viscositäts- u. Dichtekurven in Übereinstimmung mit der Hydratationstheorie der Proteine von PAULI (Biochem. Ztschr. 70. 489; C. 1915. II. 746). Die Säuren ordnen sich in bezug auf ihre mit steigender Normalität die Hydratation deprimierenden Wrkg. in folgende Reihe:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $<$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $<$   $\text{HCl}$ ,  $<$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $<$   $\text{HNO}_3$ . Ähnlichen Effekt haben Alkali und Erdalkalichloride, wobei sich die Kationen in die Reihe:  $\text{Sr}$   $>$ ,  $\text{Ca}$   $>$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$   $>$   $\text{Li}$  fügen. Nicht Elektrolyte (Glucose, Harnstoff, Glycerin,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A.) haben geringeren Einfluß; merkwürdigerweise bewirken die beiden Alkohole mit steigender Konz. Dichteerhöhung, als wenn sie hydrationsfördernd wären. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2613–20. 1923. Wisconsin Univ.) GERNGROSS.

**John Satterly**, *Über Oberflächenspannung, Oberflächenenergie und latente Wärme*. Geschichtlicher Überblick über die Theorie der Oberflächenspannung u. der Beziehung der latenten Wärme zur Verdampfung seit WATERSTON (Philos. Magazine. [1858] Januar). Vf. hält es für besser, statt der Oberflächenspannung  $T$  mit der Oberflächenenergie  $S$  zu arbeiten, welche durch die Gleichung  $T = S + \theta \frac{dT}{d\theta}$  ( $\theta$  = Temp.) verbunden sind.  $S$  ändert sich kaum mit der Temp. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 16. Sekt. III. 83–92. 1922. Toronto, Univ.) JOSEPHY.

**Erik Jorpes und E. G. Hellgren**, *Über den osmotischen Druck einiger hochmolekularer Elektrolyte*. Wenn die Hypothese von E. u. H. HAMMARSTEN (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 27; C. 1923. III. 1334) richtig ist, so muß die „Verbergung“ kleinerer Ionen durch ein größeres mit steigenden Voll. jener geringer werden. Dies hat sich bei Unterss. von Salzen der Kongorotsäure mit homologen aliph. Aminen bestätigt. (Biochem. Ztschr. 145. 57–62. Stockholm, Karolin. Inst.) SPIEGEL.

## B. Anorganische Chemie.

L. Bochet, *Über die Ergebnisse der Versuche von Watson betreffend die Wärmeausdehnung von Wasser bei konstantem hohem Druck.* (Vgl. S. 1309.) Aus den Angaben WATSONS (Rec. de constantes et données numér. II. 42) folgen bei Extrapolation zu tieferen Drucken Werte, die mit denen von AMAGAT nicht übereinstimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 554–56.) BIKERMAN.

J. Casares Gil und J. Beato, *Über die Stabilität der Thiochwefelsäure in Gegenwart rauchender Salzsäure und über die Herstellung von Lösungen der Thiochwefelsäure.* Der Inhalt deckt sich mit der auf S. 542 referierten Arbeit. Hinzuzufügen ist nur, daß Vf. die Abwesenheit von  $H_2S_2O_8$  in Wackenroderscher Fl. bestätigen. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 84–91.) JOSEPHY.

E. Warburg, *Über die Bildung von Jodwasserstoff durch stille Entladungen.* Ein mit  $J_2$ -Dampf beladener  $H_2$ -Strom wurde durch eine Siemenssche Röhre geleitet u. das Verhältnis  $x$  des verbrauchten zu dem in das Rohr eintretenden  $J_2$  in Abhängigkeit vom Dampfdruck des  $J$ , von der Geschwindigkeit des Gasstromes, von der Spannung u. der Stromstärke im Rohre gemessen.  $x$  nimmt mit wachsender Stromstärke u. abnehmender Geschwindigkeit des Gasstromes zu, erreicht aber bei günstigsten Bedingungen nur den Wert ca. 0,9; der Strom soll also zugleich bildend u. zersetzend auf  $HJ$  wirken. Unter den Annahmen, daß der Strom primär nur  $H_2$  spaltet u. zwar immer im Überschuß gegenüber den  $J_2$ -Moll., so daß die  $HJ$ -B. der  $[J_2]$  proportional ist, während die  $HJ$ -Zers. der  $[H]$  proportional ist, berechnet Vf., daß die B. von  $HJ$  18mal schneller, als die Zers. ist (bei  $19,6^\circ$ ). Die Ausbeute in Molen auf 1 Coulomb bezogen steigt mit wachsender Stromstärke von  $3,3 \cdot 10^{-4}$  auf  $9,01 \cdot 10^{-4}$ , behält somit die in anderen Rkk. ( $O_2$ - $O_3$ ,  $NH_3$ -Zers.,  $CO_2$ -Zers.) beobachtete Größenordnung. Es wird eine theoret. Erklärung dafür versucht. (Ztschr. f. Physik 21. 372–80. Charlottenburg, Phys.-techn. Reichsanstalt.) BIK.

Charles Lea und John Kerfoot Wood, *Das System Antimontrioxyd-Salzsäure-Wasser.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 259; C. 1923. III. 10.) Es wurde einerseits fein verteiltes  $Sb_2O_3$  im Überschuß zu  $HCl$  verschiedener Konz., andererseits  $W$ . zu festem  $SbCl_3$  gegeben. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurden die gut verkorkten Flaschen mit dem Gemisch ca. 2 Monate unter gelegentlichem Umschütteln im Thermostaten bei  $25^\circ$  aufbewahrt. War die Fl. über 8-n. in bezug auf  $HCl$ , so bestand der Bodenkörper aus kristallisiertem  $SbOCl$ , bis zu 0,125-n. Lsgg. aus  $Sb_2O_3 \cdot Cl_2$ , ebenfalls in kristallisierter Form. Wurde zum Verd.  $W$ . benutzt, so schied sich schnell ein amorpher  $Nd$ . aus, der oft Nadeln erhielt, deren geringe Menge u. dauernde Verunreinigung durch das amorphe Prod. keine Analyse gestattete; da sie aber je nach den Versuchsbedingungen in eine der genannten Verbb. übergingen, wurde ihnen die Formel  $Sb_2O_3(OH)_2Cl_2$  zugewiesen. In größerer Verd. entstand ein kristalliner  $Nd$ ., dessen Zus. der Formel  $Sb_4O_3(OH)_2Cl$  bzw.  $Sb_4O_{11}Cl_2 \cdot 5H_2O$  entsprach. Vf. entwickeln u. begründen eingehend für die Hydrolyse von  $SbCl_3$  eine Theorie, die davon ausgeht, daß bei Ggw. von genügend  $W$ . vollständige Zers. eintritt; das in hochhydratisierter Form ausfallende  $Sb_2O_3$  adsorbiert dann aus der Lsg.  $HCl$ , u. das Adsorptionsprod. geht eventuell über instabile Prodd., wie  $Sb_2O_3(OH)_2Cl_2$ , in verschiedene Oxychloride über, je nach der Konz. der Lsgg. (Journ. Chem. Soc. London 125. 137–48. Manchester, Coll. of Techn.) HERBER.

F. Gaubert, *Die optischen Eigenschaften von Graphit und Graphitoxyd.* Aus lamellenförmigem Graphit oder besser aus wurmförmigen Quellungsprodd. ließen sich grünlichgraue Dünnschliffe von nicht über 0,3 mm Kantenlänge u. 0,2–2  $\mu$  Dicke erhalten. Sie waren mehr oder weniger durchscheinend, zwischen gekreuzten Nikols erzeugten sie keine Aufhellung, im konvergenten Licht zeigte sich ein ver-



waschenes Kreuz, aber wegen der geringen Dicke keine farbigen Ringe; es konnte jedoch festgestellt werden, daß sie opt. negativ waren. Eine genaue Best. des Brechungsindex war wegen der zu geringen Größe der Partikeln nicht möglich, er lag zwischen dem des geschmolzenen S (1,93) u. dem des geschmolzenen P (2,07). — Durch die u. Mk. gut verfolgbare Einw. von rauchender  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{KClO}_3$  in der Kälte auf Graphit wurde grünes *Graphitoxyd* erhalten, Lamellen von stärkerer Doppelbrechung als das Ausgangsmaterial. Das im konvergenten Licht auftretende Kreuz war schärfer als beim Graphit. Der Brechungsindex lag zwischen 1,93 u. 2. Die Lamellen waren parallel zur opt. Achse u. stark polychroit. Die Substanz war in Ggw. von etwas  $\text{HNO}_3$  beständig, nach dem Auswaschen mit W. wurde sie braun, grau oder gelblich, ohne Änderung der opt. Eigenschaften. Beim Erhitzen ging das trockene Graphitoxyd in eine schwarze M. über (Pyrographitsäure). Bei genauer Beobachtung u. Mk. zeigte sich, daß ohne Formänderung der ursprüngliche Graphit zurückgehalten wurde, in Übereinstimmung mit der Beobachtung von CHARPY, das Pyrographitsäure u. Graphit ident. sind. — Wahrscheinlich ist auch Graphit polychroit., doch konnte hierfür der Nachweis noch nicht erbracht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1123—25. 1923.) HERTEB.

Wilhelm Prandtl, *Über die Verunreinigung des Wasserstoffs durch Schwefel und über einen empfindlichen Nachweis kleinster Schwefelmengen*. Oxyde der seltenen Erden u. stark bas. Oxyde wurden im  $\text{H}_2$ -Strom geglüht. Bei ihrer Auflsg. in HCl entwickelte sich stets etwas  $\text{H}_2\text{S}$  (ca.  $\frac{1}{10}$  mg auf 1 g Oxyd), ob der  $\text{H}_2$  einer Bombe entnommen, im Kipp-App. aus Zn u. HCl oder durch Elektrolyse von NaOH mit Ni-Drahtnetzelektroden entwickelt war. Vor der Behandlung mit  $\text{H}_2$  waren die Oxyde frei von S, während der Behandlung wurden alle S-haltigen Substanzen, so Kautschukverbindungen vermieden. Aus den Unterss. des Vf. ergibt sich jedoch, daß der nach der Methode der At.-Gew.-Best. durch Elektrolyse von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dargestellte  $\text{H}_2$  völlig frei von irgend einer S-Verb. ist. Bzgl. des App. vgl. STÄHLEB'S Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chemie 4. 34. Der  $\text{H}_2\text{S}$  stammt trotz sorgfältigster Reinigung der Oxyde aus diesen, oder S wird durch Mikroorganismen in den App. gebracht. Bei Ggw. großer Mengen fremder Salze ist  $\text{BaCl}_2$  kein empfindliches Reagens zum Nachw. kleiner Mengen  $\text{SO}_4^{--}$ . Die kleinsten S-Mengen lassen sich durch folgendes Verf. nachweisen: Die zu untersuchende Substanz wird mit reinstem, im feuchten  $\text{H}_2$ -Strom entschwefeltem CaO gemischt u. im reinen  $\text{O}_2$ -Strom geglüht. Dann wird das Gemisch im feuchten  $\text{H}_2$ -Strom auf Rotglut erhitzt u. der abziehende  $\text{H}_2$  in alkal. Pb-Lsg. geleitet. Die Verss. wurden mit Johanna Rauohenberger, Joseph Lösch u. Albert Grimm ausgeführt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 361—71. München, Bay. Akad. der Wiss.) JOSEPHY.

Hikozo Endo, *Über die Messung der Änderung des Volumens in Metallen während der Erstarrung*. Bestimmung des Schwindmaßes in % von Eis u. einer Reihe von Metallen:  $\text{H}_2\text{O}$  —9,2; Hg 3,75; Rb 2,57; K 2,81; Na 2,53; Sn 2,80; Bi —3,32; Tl 3,23; Cd 4,74; Pb 3,44; Al 6,26; Ag 5,00; Au 5,17; Cu 4,05. (Journ. Inst. Metals 30. 121—37. 1923.) SACHS.

Camille Matignon, *Neue Reaktion zur Darstellung von Strontium*. Es wurde versucht, die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1378; C. 1913. II. 20) angegebene Methode zur Darst. von Ba auf Sr zu übertragen, obgleich sich berechnen ließ, daß die therm. Bedingungen erheblich ungünstiger liegen. 20 Teile SrO (techn. oder durch Kalzinieren von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) wurden mit 2,5 Teilen Si gut pulverisiert u. durchgemischt u. 12 g in einem Fe-Gefäß im Vakuum auf 1250° erhitzt. Nach 3 Stdn. betrug die Ausbeute an reinem Sr 2,1 g. Das SrO war durch etwas Al, das Si durch Fe u.  $\text{SiO}_2$  verunreinigt, doch beeinflussten diese Beimengungen die Rk. nicht. Das Verf. läßt sich verbilligen, wenn man das Si

durch Si-reiches Ferrosilicium ersetzt. Geringe Mengen von Fe-Silicid können die Rk. nicht stören. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1116—18. 1923.) HERTER.

W. Glund und B. Schönfelder, *Über Nickelsulfid* (II). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 628—29. — C. 1924. I. 1648.) JOSEPHY.

G. Scagliarini und G. Tartarini, *Komplexe Rhodanate der dreiwertigen Elemente*. III. (II. vgl. S. 1906.) Das Ion  $[\text{Vd}(\text{SCN})_6]'''$  wird sehr leicht durch W. zerstört. Nur in konz. Lsgg. ist es beständig. Dagegen wird aus dem Ion  $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]'''$  erst durch mehrtägliches Erwärmen auf 50—60° ein  $\text{SCN}'$  abgespalten. — *Piperidinvanadihexarhodanat*,  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{H})_3[\text{Vd}(\text{SCN})_6]$ , dunkelrote Nadeln, sl. in A. — *Bas. Pyridinvanaditetrarhodanat*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{H})_2[\text{Vd}(\text{SCN})_4(\text{OH})_2]$ , ziegelrote Krystalle, wl. in A. — *Hexamethylentetraminmolybdihexarhodanat*,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\cdot\text{H}_6)\cdot[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$ , strohgelbe Krystalle. — *Bas. Pyridinmolybdipentarhodanat*,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{H})_5\cdot[\text{Mo}(\text{SCN})_5\text{OH}]$ , orangegelbe Krystalle. — *Bas. Piperidinmolybdipentarhodanat*,  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{H})_5[\text{Mo}(\text{SCN})_5\text{OH}]$ , ziegelrote Krystalle. (Gazz. chim. ital. 53. 876—78. 1923. Bologna, Univ.) OHLE.

E. Lüder, *Das Dreistoffsystem Silber-Kupfer-Eisen*. Nach Verss. der Verf. besitzen Ag, Cu u. Fe nur eine begrenzte Löslichkeit. Das Dreistoffsystem weist eine ausgedehnte Mischungslücke auf, die Schmelzen zerfallen in eine Fe- u. eine Ag-reichere Schicht. In fl. Zustände zerfällt das System in ein einphasiges u. ein zweiphasiges Gebiet. Cu vermag 5% Ag u. 3% Fe unter Mischkrystallbildung aufzunehmen. Ag löst 8% Cu aber kein Fe. Fe bildet als  $\alpha$ -Fe mit Cu u. Ag keine feste Lsg., wobingegen  $\gamma$ -Fe einige Hundertteile Cu aufnimmt. — Beim Erstarren gefriert zunächst die obere Fe-Schicht, danach treten, je nach der Zus. Ag- oder Cu-Krystalle auf, zum Schluß wird das Ag-Cu-Eutekticum fest. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 61—62.) ULMANN.

W. Rosenhain, *Der innere Aufbau von Legierungen*. (Vgl. S. 995.) Vf. unternimmt den Vers., die Eigenschaften von *Legierungen*, insbesondere von Mischkrystallen aus ihrem Gitteraufbau zu erklären. Die Röntgenanalyse beweist, daß *Mischkrystalle* durch Ersatz je eines Atoms des Grundstoffes durch ein Atom des Zusatzstoffes unter Änderung der Gitterparameter entsprechend der Mischungsregel entstehen. Infolge der Abweichungen in den Abmessungen der Atome sind jedoch durch Mischkrystallbildung örtliche oder ausgedehntere Störungen bedingt, die den unmittelbaren Grund einer Reihe von Eigenschaftsänderungen abgeben. Die Deformation eines Gitters führt schließlich stets zum Zusammenbruch, bei Wärmezuführung durch Schmelzen, bei Legierung durch Sättigung, bei mechan. Beanspruchung durch Überschreitung der Elastizitätsgrenze u. Phasenänderung. Die Sättigungsgrenze verschiedener Stoffpaare nimmt demnach bei zunehmendem Unterschied in den Gitterparametern ab. Die Härte, bezw. der Widerstand gegen Gleiten, werden infolge Krümmung der Gleitebenen erhöht. Härtere Stoffe, also Stoffe mit hohem F. neigen daher stärker zu Mischkrystallbildung. Der F. wird durch Eintreten eines größeren Atoms in das Gitter herab, eines kleineren heraufgesetzt. Die örtliche Gitterstörung bedingt ein allmähliches Schmelzen, die Größe des Schmelzintervalls wächst also ebenfalls mit dem Unterschied in den Gitterparametern. — Diffusion in festem Zustande wird mechan. durch atomares Gleiten infolge Spannungen erklärt, ist also auf plast. Stoffe beschränkt. Die elektr. Leitfähigkeit wird mit der Fortpflanzung elast. Störungen durch Kugeln verglichen. Störungen in den Abmessungen u. Verkrümmungen setzen sie herab, verhindern die Überleitfähigkeit u. verringern den Temperaturkoeffizienten. Die elast. Hysteresis soll dementsprechend bei Mischkrystallen größer als bei reinen Stoffen sein.

*Metallide* sind häufig durch komplizierteren Aufbau u. stets durch damit zusammenhängende Sprödigkeit ausgezeichnet. Ist der Aufbau wie bei gewissen Chloriden einfach, so sind Metallide von Mischkrystallen nicht zu unterscheiden. —

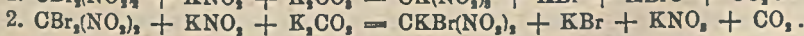
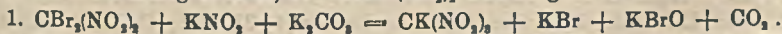


Der Zusammenhang in *krystallinen Aggregaten* wird auf B. amorpher Phase zurückgeführt, da eine regelmäßige elast. Verkrümmung der Masse in den Korngrenzen bei deren geringen Abmessungen ausgeschlossen ist. (Journ. Inst. Metals **30**. 3 bis 26. 1923.) SACHS.

## D. Organische Chemie.

Marcel Gompel, André Mayer und René Wurmsser, *Untersuchungen über die Oxydierbarkeit der organischen Körper bei gewöhnlicher Temperatur*. Es hat sich gezeigt, daß alle untersuchten Verbb. (Ameisen-, Essig-, Propion-, Oxal-, Bernstein- u. Citronensäure, Glykokoll, Alanin, Glucose, Milchsäure, Brenztraubensäure) in Lsgg. mit 1% C bei Ggw. von durch HCl gereinigter Blutkohle bei 40° unter B. von CO<sub>2</sub> oxydiert werden. Die [H<sup>+</sup>] hat, entsprechend den Feststellungen bei biol. Oxydationen, erheblichen Einfluß auf den Verlauf des Vorganges, am meisten bei den Verbb. mit den höchsten Dissoziationsverhältnissen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1025—27.) SPIEGEL.

Reginald Arthur Gotts und Louis Hunter, *Darstellung und Reaktionen der Dihalogendinitromethane*. Wenn die Ansicht von MACBETH (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1116; C. **1923**. I. 151) richtig ist, daß in ähnlich konstituierten Molekeln die Aktivität des Halogenatoms durch eine induzierte positive Polarität bedingt ist, sollte die Reihe der Reaktionsaktivität  $J > Br > Cl$  sein. Diese Frage wurde durch Einw. von Alkalien, KJ, KCN usw. auf die Dihalogendinitromethane geprüft. Die Annahme erwies sich insofern richtig, als bei den Verbb. mit nur einem Halogen J am wenigsten stabil, Cl am stabilsten ist u. dieses Verhältnis auch in den K-Salzen der Monohalogendinitromethane bestehen bleibt. Bei gemischten Dihalogendinitromethanen scheint der positive Einfluß auf die Halogenatome sich zwischen beide zu verteilen, am geringsten aber für Cl zu sein, so daß vorzugsweise Br u. J eliminiert werden, doch bleibt auch das weniger positivierte nicht unangegriffen; so entstehen aus CBrCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit KOH entgegen den Angaben von LOSANITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 848) nicht ausschließlich KClO u. CKBr(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, sondern auch KBrO u. CKCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, u. ebenso verhält sich CJCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, wobei CKCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> überwiegt. — Aus KJ machen die Dihalogendinitromethane J frei nach Gleichung  $CX_2(NO_2)_2 + 2KJ = CKX(NO_2)_2 + KX + J_2$ . CJCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> gibt dabei eine Mischung von CKCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> u. CKJ(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CBrCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> außer den Br- u. Cl-Verbb. auch ein wenig CKJ(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — Durch KCN können 1 oder 2 Halogenatome eliminiert werden. Durch 1 Mol. KCN wird aus CBrCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> hauptsächlich das Br, aus CJCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ausschließlich das J entfernt. CCl<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wird auch durch Überschuß von KCN u. längere Behandlung nicht angegriffen. — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt die K-Salze der Monohalogendinitromethane im Falle von Br u. J quantitativ, im Falle von Cl nur teilweise in CKH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> über. — KNO<sub>3</sub> macht nur aus CJCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> J frei unter Entw. von NO, in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reagiert es mit CBr<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> gleichzeitig nach Gleichung 1. u. 2., mit CBrCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> überwiegend u. mit CCl<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> an-



scheinend ausschließlich entsprechend 2. — Die Einw. von Säuren auf CKBr(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wird nach der Gleichung:



formuliert. CKCl(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> erleidet analoge Zers., u. nach Analogie wird auch das bei Zers. von CKJ(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> entstehende unbeständige Öl als CJ<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> angesprochen. Ähnlich der Einw. von Säuren verläuft auch die Umsetzung mit anorgan. Salzen (von Cu, Pb, Fe), indem die Prodd. sofort unter B. von CX<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> hydrolysiert

werden. Nur die Salze  $\text{CAGX}(\text{NO}_2)_2$  konnten als beständige krystallin. Verb. gewonnen werden.

*Dibromdinitromethan*, dargestellt nach LOSANITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 472), farbloses, stechend riechendes Öl, D. <sup>25</sup><sub>4</sub> 2,3946, F. 7,4<sup>0</sup>. — *Dichlordinitromethan*, aus 2,4-Dichloracetanilid mit konz.  $\text{HNO}_3$ , farbloses Öl, D. <sup>25</sup><sub>1</sub> 1,6616, bei  $-10^\circ$  nicht erstarrend, mit Wasserdampf flüchtig. Als Nebenprod. der Darst. wurden *Chlorpikrin*, *Chlornitrobenzole* u. 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (F. 45<sup>0</sup>) nachgewiesen. — *K-Salz des Chlordinitromethans*,  $\text{CKCl}(\text{NO}_2)_2$ , hellgelbe Prismen (aus h. W.), Explosion 83 bis 85<sup>0</sup>, zersetzlich. — *Ag-Salz des Chlordinitromethans*,  $\text{CAGCl}(\text{NO}_2)_2$ , gelbe Nadeln, Explosion 80–81<sup>0</sup>. — *Chlorbromdinitromethan*,  $\text{CClBr}(\text{NO}_2)_2$ , nach LOSANITSCH (l. c.), aber unter Verwendung von  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}$ , hergestellt, Öl von stechendem Geruch, D. <sup>25</sup><sub>4</sub> 2,0472. — *K-Salz des Joddinitromethans*,  $\text{CKJ}(\text{NO}_2)_2$ , aus  $\text{CKH}(\text{NO}_2)_2$  u. J in Ggw. von KOH, orangefelbe Tafeln, Explosion bei 154<sup>0</sup>, am Lichte nicht merklich dunkelnd. — *Ag-Salz desselben*,  $\text{CAGJ}(\text{NO}_2)_2$ , blaßgelbe Blättchen, Explosion bei 109–110<sup>0</sup>, swl. — *Chlorjoddinitromethan*,  $\text{CClJ}(\text{NO}_2)_2$ , farbloses Öl, D. <sup>12</sup><sub>1</sub> 2,1424, allmählich rotbraun. — *Bromjoddinitromethan*, Öl, nicht rein erhalten. — *Dijoddinitromethan*, als dunkles Öl von stechendem Geruch bei Ansäuern von eiskalter Lsg. von  $\text{CKJ}(\text{NO}_2)_2$ , sofort zers. unter Freiwerden von J u. Gasentw. (Journ. Chem. Soc. London 125. 442–50. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.) Sp.

Richard Owen Griffith und Louis Hunter, *Alkalische Reduktion der Kohlenstofftetrahalogenide und des Kaliumacinitroforms*. Die Ergebnisse früherer Forscher (NEF, LIEBIGS Ann. 308. 329; C. 99. II. 909. GUSTAVSON, LIEBIGS Ann. 172. 173. [1874]) werden bestätigt u. durch Anwendung anderer Reduktionsmittel erweitert.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  u. *Sulfite* sind in alkal. Lsg. sehr wirksam, indem z. B. *CBr*, quantitativ zu *CHBr*, reduziert wird, *Aceton*, *Hydrazin*,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  u. *Stannite* sind weniger zuverlässig.  $\text{CCl}_4\text{Br}$  wird durch Kochen mit 1 Äquivalent wss. Na-Arsenit zu  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  war dabei nicht nachzuweisen. *CHBr*, kann wie  $\text{CHJ}_2$  (vgl. GUTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 212; C. 1919. I. 997) weiter reduziert werden, doch ist die Ausbeute an  $\text{CH}_2\text{Br}$ , nicht gut, da viel Formiat entsteht; bei  $\text{CHCl}_2$  geht nur die letztere Rk. vor sich. Da diese Verhältnisse denen bei Red. von  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  zu  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  (vgl. BAILLIE, MACBETH u. MAXWELL, Journ. Chem. Soc. London 117. 880; C. 1920. IV. 898) ähneln, wurde auch die Red. von  $\text{C}(\text{NO}_2)_4\text{K}$  zu  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{K}$  auf diesem Wege versucht; die erwartete Verb. entstand hierbei nicht. Stets trat völlige Zers. unter Freiwerden von  $\text{NH}_3$ , bei den Hydrazinen unter Entw. von  $\text{N}_2$ , ein. (Journ. Chem. Soc. London 125. 463–64. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.)

SPIEGEL.

Raymond Delaby, *Über Alkylglycerine*. II. *Überführung der Vinylalkylcarbinole in Alkylglycerine*. (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 602.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 711–25. 1923. — C. 1923. III. 115.)

SIELISCH.

R. Delaby, *Untersuchungen über die Alkylglycerine*. Ausführliche Wiedergabe der in einer größeren Anzahl von Einzelveröffentlichungen bereits veröffentlichten Ergebnisse. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 967. 1152. 176. 589. 1153. 1326. 1898. 177. 690. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 602; C. 1923. III. 114. 115. 924. 1019. 1211. 1924. I. 32. 750. 1385.) (Ann. de Chimie [9] 19. 275–326. 20. 33–81. 196–232. 1923. Paris, Fac. de Pharm.)

SPIEGEL.

Edith Hilda Ingold (Usherwood), *Der Zusammenhang additiver Reaktionen mit tautomerer Umwandlung*. II. Teil. *Umkehrbarkeit in Beziehung zur Beständigkeit der Kohlenstoffketten*. (I. vgl. USHERWOOD, Journ. Chem. Soc. London 123. 1717; C. 1923. III. 1602.) Das Ausbleiben einer Rk. bei höheren Homologen, die bei niedrigeren sich vollzieht, kann auf einem Rückwärtsadditionsvorgang beruhen, durch den die etwa gebildete Verb. zerfallen muß. Derartige Phänomene beruhen nach Ansicht der Vf. auf der Umkehrbarkeit additiver Rkk. u. dem Einfluß der



Homologie darauf. Ein solcher wird für die Aldolanlagerung nachgewiesen. Während bei Acetaldol überhaupt keine Umkehrbarkeit, wenigstens bei 25°, festzustellen ist u. Isobutyraldehyd (l. c.) bei 13° 95%, bei 60° noch 67% Aldol liefert, konnte aus  $\alpha$ -Methylbutyraldehyd (vgl. NEUSTÄDTER, Monatshefte f. Chemie 27. 888; C. 1906. II. 1815) das Aldol selbst in der Kälte nur in mäßigen, bei 60° in sehr geringen Mengen gewonnen werden u. beginnt es schon 20–30° über dem Kp. des Aldehyds sich in ihn umzuwandeln. Die Gleichgewichte der Umlagerung für diese 3 Aldehyde erhellen aus folgender Zusammenstellung:

CHRR'.CHO	% Aldol	
	bei 25°	bei 62°
R = R' = H . . . . .	100	—
R = R' = CH <sub>3</sub> . . . . .	92	39
R = CH <sub>3</sub> , R' = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	41	9.

$\alpha$ -Methylbutyraldol, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, ziemlich zähe Fl. von charakterist. Erdgeruch, Kp. 103–104°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 435–38. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) SPIEGEL.

W. E. Garner und F. C. Randall, *Die rhythmische Krystallisation von Undecansäure. Myristin-, Laurin-, Undecan- u. Decansäure* krystallisieren in Form dünner Häutchen in rhythm. Weise, infolge B. einer festen Haut, die durch Schrumpfung eine gewellte Oberfläche bildet. Deren B. wird Temp.-Unterschieden beim Festwerden des Materials an den Oberflächen Fl./Luft u. Fl./Glas zugeschrieben. (Journ. Chem. Soc. London 125. 369–72. 1 Tafel. London, Univ. Coll.) SPIEGEL.

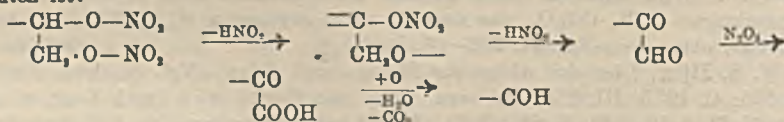
J. Böseken und H. Gellissen, *Trichloracrylsäure und einige ihrer Derivate. III. Das Peroxyd der Trichloracrylsäure.* (II. vgl. BÖSEKEN u. CARRIÈRE, Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 179; C. 1915. II. 459.) Entsprechend dem in den früheren Mitteilungen hervorgetretenen arom. Charakter der Gruppierung CCl<sub>2</sub>:CCl·CO läßt sich *Trichloracrylsäurechlorid* nach dem Verf. von v. PECHMANN u. VANINO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1510), besser noch bei Ersatz von NaOH durch Pyridin, in *Trichloracrylperoxyd*, (C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, überführen, Blättchen (aus A.), F. 49°, dann heftige Zers., bei gewöhnlicher Temp. flüchtig mit schwachem, aber markantem Geruch, bei Reiben im Mörser heftig detonierend, l. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, wl. in CH<sub>3</sub>OH, fast unl. in W. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam zers., mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub> u. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH heftige Rk. Die alkoh. Lsg. zers. sich langsam unter B. von CH<sub>3</sub>·CHO. Wird durch k. W. in 24 Stdn. nicht merklich zers., oxydiert KJ-Lsg. energischer als (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das auch A. nicht oxydiert u. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH nicht zers. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 266–68. Delft.) SPIEGEL.

W. S. Iljin, *Über den Abbau der Stärke durch Salze.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 132. 526; C. 1923. III. 254.) In verd. Lsgg. von Stärke wird durch Lsgg. reiner Salze (NaCl, LiCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>) bei Zimmertemp. (ca. 25°) Hydrolyse hervorgerufen, die nach den Jodrk. über die gleichen Zwischenstufen verläuft wie bei Einw. von Diastase oder Säuren. (Biochem. Ztschr. 145. 14–17. Prag, Univ.) SPIEGEL.

H. Pringsheim und G. Kohn, *Zur Kenntnis des Inulins und der Inulase.* IV. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1409; C. 1922. III. 758.) *Inulin* (I) läßt sich beim Erhitzen mit Glycerin bis zum polymeren Grundkörper desassoziieren, der aus 9 Fructose-Mol. aufgebaut erscheint. In was. Lsg. erlangt das desassozierte I allmählich wieder seinen früheren Assoziationsgrad, der bis zur Abscheidung des kristalloiden I führt. Durch stärkeres Erhitzen in Glycerinlsg. konnte keine Depolymerisation von I erreicht werden. Zum Studium der Wrkg. von I eignet sich am besten das aus Kulturen von *Aspergillus niger* extrahierte Ferment. Extrakte aus grünen I-haltigen Pflanzen waren nur schwach u. unregelmäßig wirksam.

Bei 37° war das Optimum der Aktivität bei  $p_H = 3,8$ ; nach der bas. Seite verliert das Ferment rasch, nach der sauren langsamer seine Wirksamkeit. Der kinet. Verlauf entspricht einer monomolekularen Rk. Als Ausgangsprod. zur Darst. von Inulid-freiem I eignen sich Dahlienknollen besser als Zichorien, da letztere beim Lagern rascher fermentativ zerlegt werden. Man reinigt das Rohinulin vorteilhaft über die Ba-Verb. Desassoziertes I wird wegen der größeren Löslichkeit in W. durch Inulase rascher angegriffen. Die Preßsäfte sind akt., wenn man die Pilze auf I züchtet als auf Rohrzucker, ebenso bei längerem Wachstum. Wss. Auszüge sind ebenso akt. wie Extrakte mit 70%ig. Glycerin. Mit  $FeOH_3$  läßt sich der Fermentextrakt ohne Verlust reinigen. Weitere Beimengungen werden durch Dialyse entfernt, jedoch unter Verlust von etwa 35%. Invertase greift weder I noch Glycerin-Inulid an, dagegen werden die reduzierenden Begleitstoffe von I durch Invertase gespalten, weshalb I durch Invertase auch nach Vorbehandlung mit Pepsin-HCl hydrolysiert wird. Auch im Verdauungskanal wird I offenbar durch die kombinierte Wrkg. der Magen-HCl und der Darm-Invertase zerlegt. Im Aspergillus-Preßsaft ist neben der Inulase eine Invertase vorhanden, welche den Rohrzucker bedeutend energ. spaltet als die Inulase das I. Durch  $CaHPO_4$  wird diese Invertase schwächer adsorbiert als die Inulase. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 80—96. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

Gian Gastone Giannini, *Die Wirkung schwacher Basen auf Nitrocellulose*. Bei längerer Einw. von Pyridin auf Nitrocellulose (I) (30—45 Tage) bei Zimmer-temp. findet eine tiefgreifende Zerstörung derselben statt, die sich besonders in einer Abnahme des N-Gehalts äußert. Nach 30 Tagen war der N-Gehalt auf 10,08%, in einer andern Probe nach 45 Tagen auf 8,98% gesunken; entsprechend wurden gefunden 29,81 bzw. 31,10% C u. 3,44 bzw. 3,61% H. Mol.-Gew. der 1. Probe (kryoskop. in Eg.) 255,1 u. 290,5; der 2. Probe 325,2, 326,6, 334,7. — Ferner wurde das während der Zers. entwickelte Gas untersucht. Aus 0,5 g I in ca. 50 Tagen 43 ccm (0°, 760 mm) von der Zus. 42,2%  $CO_2$ , 26,8% NO, 9,2% CO, 1,5%  $N_2O$ , 20%  $N_2$ ; aus 1 g I in 42 Tagen 114 ccm von der Zus.: 35,8%  $CO_2$ , 13% NO, 14,8% CO, 4,5%  $N_2O$ , 32%  $N_2$ . — Die mit Pyridin behandelte I liefert mit Phenylhydrazin eine amorphe gelbe Substanz, die sich von 140° an bräunt u. allmählich bis 200° schwarz wird, ohne zu schm. N-Gehalt 11,41%. — Bei der Abelschen Probe (95—96°) färbt die Pyridin behandelte I schon nach 2 Min. KJ-Stärkepapier. Vf. glaubt, daß der Zers.-Prozeß etwa in folgendem Sinne zu deuten ist:



(Gazz. chim. ital. 54. 79—85. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

OHLE.

Edward de Barry Barnett und James Wilfred Cook, *Mitteilung über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen in aromatischen Kern*. Gegen die Theorie von HOLLEMAN (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 355; C. 1923. III. 1007), daß derartige Substitutionen durch B. einer unstabilen Additionsverb. u. folgende Abspaltung von  $H_2O$  oder  $HHal$  zustande kommen, ist eingewendet worden, daß dann  $C_6H_5Cl$  bei Bromierung ein Gemisch von p- $C_6H_4ClBr$  u.  $C_6H_4Br$  geben sollte, während tatsächlich nur jenes entsteht. Ebenso sollte dann  $C_6H_5Br$  bei Nitrierung ein Gemisch von  $C_6H_4Br(NO_2)$  u.  $C_6H_4(OH)(NO_2)$  geben, während nur das erste entsteht. Vf. sucht diese Einwände durch ster. Betrachtungen zu widerlegen. Das Additionsprod. im ersten Falle müßte in 2 Formen (I. u. II.) existieren können. Die cis-Form (I.) würde HCl verlieren, die trans-Form (II.) HBr. Daß ausschließlich



$C_6H_4ClBr$  entsteht, würde danach so zu erklären sein, daß die Additionsverb. die trans-Form hat. Ähnliches gilt für die Nitrierung von  $C_6H_5Br$ , wobei übrigen



noch die wasserentziehende Wrkg. der im Nitriergemisch vorhandenen  $H_2SO_4$  in Betracht kommt. Vff. verweisen im übrigen auf ihre Feststellungen in der Anthracenreihe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 262—65. London, Sir JOHN CASS Techn. Inst.)

SPIEGEL.

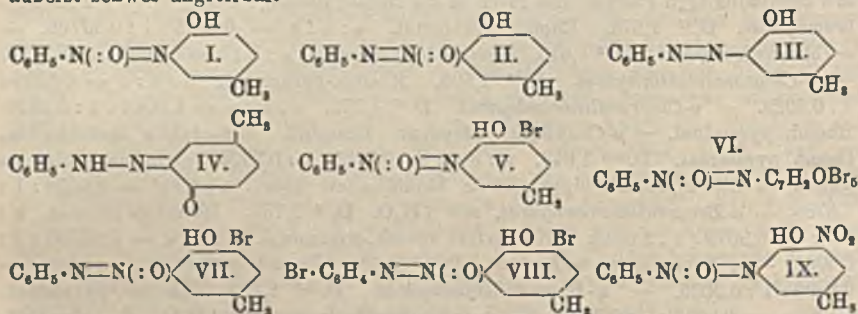
A. Ries, *Die halogenwasserstoffsauren Salze des Anilins, ortho-Toluidins und der orthohalogensubstituierten Anilinabkömmlinge. Anilinchlorhydrat.* F. 1920. D.<sup>17</sup> 1,228. a : b : c = 1,2969 : 1 : 0,8674. Monokline Tafelchen. — *Anilinbromhydrat*, D.<sup>16</sup> 1,682. Rhomb.-bipyramidal. a : b : c = 0,72167 : 1 : 0,8146. — *Anilinjodhydrat*, D.<sup>16</sup> 1,906. Rhomb.-bipyramidal. a : b : c = 0,7310 : 1 : 0,8093. — *o-Toluidinchlorhydrat*, F. 215°. Krystallisiert mit  $1H_2O$  monoklin-prismat. a : b : c = 1,9921 : 1 : 2,2150. — Wasserfrei D.<sup>16</sup> 1,288. Rhomb.-pyramidal. a : b : c = 0,9041 : 1 : 0,3078. Das wasserfreie Salz ist dimorph; aus der Schmelze erstarrt eine labile Modifikation mit rechtwinkligen Platten, die rasch in die stabile strahlige übergeht. — *o-Toluidinbromhydrat*, D.<sup>17</sup> 1,573. Rhomb.-pyramidal. a : b : c = 0,9115 : 1 : 0,30706. — *o-Toluidinjodhydrat*, D.<sup>16</sup> 1,813. Rhomb.-bipyramidal. a : b : c = 0,8957 : 1 : 0,6175. — *o-Chloranilinchlorhydrat*, D.<sup>18</sup> 1,505. Rhomb.-pyramidal. a : b : c = 0,8905 : 1 : 0,3023. — *o-Chloranilinbromhydrat*, D.<sup>17</sup> 1,773. a : b : c = 0,9014 : 1 : 0,3016. Rhomb.-pyramidal. — *o-Chloranilinjodhydrat*. Dimorph. Metastabile Modifikation, rhomb.-pyramidal. D.<sup>16,5</sup> 1,943. a : b : c = 0,9185 : 1 : 0,2972. Geht nach einigen Tagen in die 2. rhomb.-bipyramidale Modifikation über. a : b : c' = 0,9059 : 1 : 1,8786. — *o-Bromanilinchlorhydrat*, mit  $1H_2O$ . D.<sup>18</sup> 1,735. Monoklin prismat. a : b : c = 0,9679 : 1 : 2,6842. Wasserfrei rhomb.-pyramidal. a : b : c = 0,88785 : 1 : 0,3064. — *o-Bromanilinbromhydrat*, D.<sup>16,5</sup> 2,104. Rhomb.-pyramidal. a : b : c = 0,8899 : 1 : 0,3035. — *o-Bromanilinjodhydrat*, D.<sup>16,5</sup> 2,233. Rhomb.-pyramidal. a : b : c = 0,9057 : 1 : 0,30095. — *o-Jodanilinchlorhydrat* mit  $1H_2O$ . F. 153—156°. D.<sup>17</sup> 2,044. Monoklin-prismat. a : b : c = 1,1460 : 1 : 2,6329. — *o-Jodanilinjodhydrat* mit  $1H_2O$ . Monoklin-prismat. D.<sup>16,5</sup> 2,343. a : b : c = 1,1445 : 1 : 2,6153. — *o-Jodanilinbromhydrat*. Wasserhaltig, monoklin-prismat. a : b : c = 1,458 : 1 : 2,5984. D.<sup>16,5</sup> 2,221. Wasserfrei. D.<sup>16,5</sup> 2,323. Monoklin-prismat. a : b : c = 2,0985 : 1 : 0,9969. Zu Spaltbarkeit u. Hauptformen der angeführten Verb. vgl. das Original. (Ztschr. f. Krystallogr. 58. 340—55. 1923. Freising.)

ENZSLIN.

A. Angeletti, *Über die Reduktion der Azimidoxyde.* (Vgl. GIUA u. GIUA, S. 1916.) Die Azimidoxyde lassen sich mittels Hydrazinhydrat mit Leichtigkeit zu Deriv. des Benzotriazols reduzieren. Auf diese Weise wurden dargestellt: *Phenylpseudoazimido-6-methyl-5-nitrobenzol*,  $C_{13}H_{10}O_2N_4$ , aus dem N-Oxyd des Phenylpseudoazimido-6-methyl-5-nitrobenzols, aus A. Nadelchen, F. 131—132°, l. in Bzl., Chlf., Eg., Ä., A., swl. in Lg. — *N-Oxyd des o-Tolylpseudoazimidomethylnitrobenzols*,  $C_{14}H_{13}O_2N_4$ , aus  $\beta$ -Trinitrotoluol u. o-Tolylhydrazin, aus A. hellgelbe Nadelchen, F. 202—203°, l. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in A., Ä., Eg. Die alkoh. Lsg. gibt mit KOH Grünfärbung, die nach einigen Min. in ein intensives Blau umschlägt. Daraus mit Hydrazin *o-Tolylpseudoazimidomethylnitrobenzol*,  $C_{14}H_{13}O_2N_4$ , aus A. Krystalle, F. 164—165°, l. in Bzl., Ä., Chlf., Aceton, wl. in A. u. Eg. Die alkoh. Lsg. gibt mit KOH eine intensiv rotviolette Färbung. L. in konz.  $H_2SO_4$ . (Gazz. chim. ital. 53. 672—74. 1923. Turin, Polytechnikum.)

OHLE.

Dino Bigiavi und Raoul Poggi, *Untersuchungen über die o-Oxyazoxyverbindungen*. Während die Konst. der p-Oxyderiv. des Azobenzols geklärt u. die Chinonformel für diese Verb. als unrichtig erwiesen ist, blieb diese Frage für die o-Oxyazobenzole noch offen. Benzolazo-p-kresol liefert nun bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  in Eg. 2 o-Oxyazoxyverb.,  $\alpha$  (I.) u.  $\beta$  (II.), die Acetyl- u. Benzoylderiv. des Benzolazo-p-kresols in überwiegender Menge die entsprechenden Abkömmlinge des  $\alpha$  Oxyazoxykresols. Diese Umsetzungen machen Formel IV. für Benzolazo-p-kresol sehr unwahrscheinlich. Vf. entscheiden sich daher für III., womit auch die glatte Einführung einer  $NO_2$ -Gruppe in o-Stellung zum OH mit  $HNO_3$  u. die Kupplung mit Diazoniumsalzen zu Disazoverbb. an der gleichen Stelle im besten Einklang steht. — Die beiden isomeren Benzolazoxykresole unterscheiden sich in typ. Weise. Mit Br liefert die  $\alpha$ -Verb. zunächst das Monobromderiv. V., dann eine Polybromverb. VI., die bei der Red. Anilin liefern, also beide das Br nur im Kresolrest enthalten. Aus der  $\beta$ -Verb. resultiert zunächst auch 1 Monobromderiv. VII., das bei der Red. in Anilin u. 2 Brom-6-amino-p-kresol zerfällt, dann ein Dibromderiv. VIII. — Das  $\alpha$ -Benzolazoxykresol gibt leicht ein Nitroderiv. IX. u. koppelt entsprechend mit Diazoniumsalz, das  $\beta$ -Isomere nicht. Die  $\alpha$ -Verb. wird leicht von  $KMnO_4$  oxydiert, färbt sich im Licht schnell gelbbraun, läßt sich leicht veräthern u. verestern, das  $\beta$ -Isomere erweist sich in allen diesen Fällen als äußerst schwer angreifbar.



Versuche. 2-Oxy-3-nitro-5-methylazobenzol,  $C_{11}H_{11}O_2N_2$ , aus Benzolazo-p-kresol in Ä. mit  $HNO_3$ ; aus wenig A. dunkelrote Nadelchen, F.  $130^\circ$ , l. in Bzl., intensiv dunkelrot in Alkalien; nicht flüchtig mit A.-Dämpfen. Bei der Red. in Säuren entsteht Anilin. Wird von  $H_2O_2$  in Eg. nur langsam angegriffen unter B. eines Gemisches von 2 isomeren Nitroazoxyverb. vom F.  $110^\circ$ . — Acetylderiv. des  $\alpha$ -Benzolazoxy-p-kresols,  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ , aus wenig A. oder PAe. gelbe Nadelchen, F.  $78-79^\circ$ , all. in Aceton, Chlf., Ä., weniger in A., wl. in Lg.; flüchtig mit W. u. A.-Dämpfen. Wird in Ä. von Na-Amalgam leicht zu Acetylbenzolhydrazokresol reduziert, das seinerseits mit  $H_2O$  in Acetylbenzolazokresol übergeht. — Benzoylderiv. des  $\alpha$ -Benzolazoxy-p-kresols,  $C_{19}H_{16}O_2N_2$ , aus wenig A. gelbe Prismen, F.  $105$  bis  $106^\circ$ , ll. in Bzl., Ä. —  $\alpha$ -Benzolazoxy-p-kresol,  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  (I.), durch Verseifung vorst. Deriv. gewonnen, aus PAe. kleine orangegelbe Prismen vom F.  $73-74^\circ$ , ll. in Eg., A., Aceton, Bzl., Ä., Chlf., wl. in Lg., W., rot l. in Alkalien, dunkel blutrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  augenscheinlich 2-Nitro-p-kresol u. Isodiazobenzol. — 2-Oxy-3-nitro-5-methyl- $\alpha$ -azoxybenzol,  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  (IX), aus (I) in Ä. mit  $HNO_3$ ; aus wenig A. gelbe seidige Nadeln vom F.  $121^\circ$ , blutrot l. in Alkalien u. Alkalicarbonaten. — 3-Benzolazo- $\alpha$ -benzoylazoxykresol,  $C_{19}H_{16}O_2N_4$ , aus Bzl. gelbbraune seidige Nadeln vom F.  $148-149^\circ$ , rotbraun l. in konz.  $H_2SO_4$ , wl. in A., ll. in Ä.; unl. in wss.  $NaOH$ , wohl aber in Ggw. von A. mit violetter bis rotvioletter Farbe. —  $\alpha$ -Benzolazoxybromkresol,  $C_{11}H_{11}O_2N_2Br$

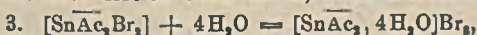


(V.), aus Bzl. schwefelgelbe Nadelchen, F. 143—144°, in 20%ig. NaOH rot l. —  $\alpha$ -Benzolazoxy-pentabromkresol,  $C_{12}H_7O_2N_2Br_5$  (VI.), durch 15-tägige Einw. von Br in Chlf. auf vorst. Verb. aus Bzl. gelbe seidige Nadelchen vom F. 164—165°, unl. in Alkalien. —  $\beta$ -Benzolazoxykresol,  $C_{12}H_{11}O_2N_2$  (II.), aus Benzolazokresol mit  $H_2O$ , in Eg. bei 70—80° (ca. 10 Tage). Aus A. gelbe Nadelchen vom F. 123—124,5°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in k. Eg., l. in Ä.; flüchtig mit W- u. A.-Dämpfen; wl. in Alkalien mit intensiv roter Farbe, ll. (rot) in alkoh. KOH. Mit HCl in Ä. Chlorhydrat, lebhaft rote Krystalle, sehr unbeständig. Mit  $H_2SO_4$  intensiv braun. Mit Benzoylchlorid in Pyridin orangefarbenes Öl, aus Pae., neben Öl Krystalle vom F. ca. 56°. — Acetylderiv., aus (II.) mit sd. Acetanhydrid, orangefarbenes Öl, sl. in A., Bzl., l. in Ä., wl. in Lg., unl. in Alkalien; mit alkoh. KOH Verseifung zur Muttersubstanz. Durch Red. in äth. Lsg. mit Al Amalgam entsteht das Acetylderiv. der Hydrazoverb., die mit  $HgO$  Acetylbenzolazokresol liefert. — 2-Oxy-3-nitro-5-methyl- $\beta$ -azoxybenzol,  $C_{11}H_{11}O_4N_2$ , aus Benzolazokresol mit  $HNO_3$  (D. 1,48) in Eg.; aus A. gelbe Prismen, F. 117—119°, wl. in Alkalien. — 2-Oxy-3-brom-5-methyl- $\beta$ -azoxybenzol,  $C_{11}H_{10}O_2N_2Br$  (VII.), aus A. gelbbraune seidige Nadeln, F. 117°, wl. in Alkalien (rot). — 2-Oxy-3,4'-dibrom-5-methyl- $\beta$ -azoxybenzol,  $C_{11}H_9O_2N_2Br_2$  (VIII.), aus Bzl. goldgelbe Nadelchen, F. 166—167°, färbt sich mit Alkalien scharlachrot. (Gazz. chim. ital. 54. 114—31. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 168—71. 1923. Florenz, Ist. di Studi Sup.) OHLE.

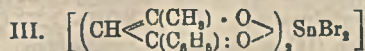
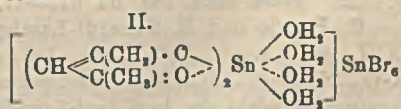
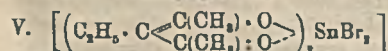
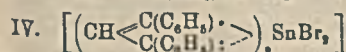
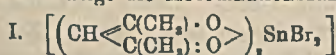
Gilbert T. Morgan and Harry Dugald Keith Drew, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil XVII. *Stanniderivate von  $\beta$ -Diketonen*. (XVI. vgl. MORGAN u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 123 1096; C. 1923. III. 1267.) Sn zeigt in organ. Derivv. wie C die Koordinationszahl 4, während in anorgan. Derivv. die Zahl höher sein kann. Das Prod. aus  $SnCl_4$  u. Acetylaceton hat, wie die Best. des Mol.-Gew. in Bzl. beweist, die einfache Formel  $Su(C_5H_7O_2)_2Cl_2$ . Bei Einw. molekularer Mengen beider Ausgangsstoffe entsteht ein Zwischenprod., F. 150°, das an feuchter Luft unter Abgabe von HCl in eine Verb. vom F. 98° übergeht. Da  $SnCl_4$  selbst durch Feuchtigkeit Hydrolyse erleidet, wurde der Vorgang eingehender mit  $SnBr_4$  untersucht, indem Acetylaceton teils frei, teils in Form der Cu-Verb. benutzt wurde. Er verläuft mit letzterem, wie folgt:



Bei Überschuß von  $SnBr_4$  ist das schließlich verbleibende Öl ein Gemisch von diesem u. *Stannibisacetyldibromid* (I.), die erst nach Zusatz von W. sich zum kristallisierten *Tetraquostannibisacetylacetonstannibromid* (II.) verbinden. Dessen B. läßt sich besser verfolgen, wenn man Acetylaceton selbst mit  $SnCl_4$  in trockenem Chlf. mischt. Die Mischung erwärmt sich beträchtlich, entwickelt aber selbst bei Kochen kein HBr. Nach Entfernung der Fl. verbleibt ein Öl, bestehend aus I. u.  $H_2SnBr_6$ , die auch erst in Verb. treten, wenn das erste W. absorbiert hat:



Diese letzte Verb. entsteht auch aus I. u.  $SnBr_4$  in feuchtem Bzl. oder Chlf. Verb. I. zeigt die Koordinationszahl 6, II. die Zahl 8.



Nach Gleichung 1 (u. 2) wurden auch *Benzoylacetone*, *Dibenzoylmethan* u. *3-Äthylacetone* in die entsprechenden Dibromide (III.—V.) übergeführt. *Cis*- u. *trans*-isomere Formen solcher Verbb. konnten bisher nicht aufgefunden werden.

Versuchsteil. *Stannibisacetylacetondichlorid*,  $C_{10}H_{14}O_4Cl_2Sn$ , 6-seitige Prismen aus Aceton, Bzl. oder Acetylacetone, F. 202—203°, unl. in k. W., in Chlf. + A. gel., blutrote Färbung mit  $FeCl_3$ . — *Stannibisacetylacetondibromid*,  $C_{10}H_{14}O_4Br_2Sn$  (I.), 6-seitige Prismen oder Aggregate flockiger Krystalle (aus Essigester), F. 187°, wl. in Ä. u.  $CCl_4$ , leichter l. in Bzl., Chlf., Aceton, aus Bzl. mit 1 Mol. Lösungsm. krystallisierend, mit  $FeCl_3$  wie das vorige. — *Tetraaquostannibisacetylacetonestannibromid*,  $C_{10}H_{14}O_8Br_2Sn_2$  (II.), Prismen (aus Bzl.), F. 105—107°, bei Kochen mit Bzl. unter Abspaltung von W. in  $SnBr_4$  u. I. zers. — *Stannibisbenzoyldibromid*,  $C_2H_5O_4Br_2Sn$  (III.), krystallin. Pulver (aus Bzl.), F. 213—214°, wl. in organ. Lösungsmitteln, mit  $FeCl_3$  blutrot. — *Stannibisidibenzoylmethandibromid*,  $C_{30}H_{22}O_4Br_2Sn$  (IV.), schwefelgelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 276—278°, wl. in organ. Lösungsmitteln, ll. in h. Acetylacetone, gegen Säuren u. Alkalien auch in Hitze recht beständig, leichter spaltbar in Acetonlag., in der mit  $FeCl_3$  blutrote Färbung u. allmähliche Abscheidung von *Ferridibenzoylmethan*, F. ca. 230°. — *Stannibis-3-äthylacetondibromid*,  $C_{14}H_{22}O_4Br_2Sn$  (V.), Prismen (aus trockenem Essigester), Sintern 162°, F. 164—166°, ll. in k. Chlf. u. Bzl., unl. in PAe., mit  $FeCl_3$  in Chlf. + A. blaupurpurn, in absol. Ä. blutrot, dann bei Schütteln mit W. wie oben. (Journ. Chem. Soc. London 125. 372—81. Edgibaston, Univ. of Birmingham.)

SPIEGEL.

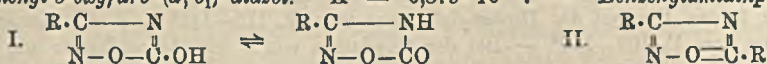
G. Ponzio und V. Bernardi, *Untersuchungen über Dioxime*. XVI. (XV. vgl. PONZIO, S. 2137.) Die Monoaryl- u. Monoalkylglyoxime kuppeln mit Diazoniumchloriden zu disubstituierten Glyoximen, die derselben Reihe ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) angehören wie die monosubstituierten. Die Ausbeute beträgt bis zu 45% d. Theorie. Die Diazoniumsalze greifen nicht an der Oximgruppe an, da Dimethylglyoxim nicht reagiert. —  $\beta$ -Methylglyoxim liefert mit Phenyl diazoniumchlorid  $\beta$ -Methylphenylglyoxim; mit o-Tolyldiazoniumchlorid  $\beta$ -Methyl-o-tolylglyoxim,  $C_{10}H_{11}O_2N_2$ , aus A. Nadeln, F. 236° (leichte Zers. u. Sublimation). Ni-Salz,  $(C_{10}H_{11}O_2N_2)_2Ni$ , aus verd. Toluol rote Prismen, F. 222°, l. in Aceton, Chlf. *Dibenzoylderiv.*,  $C_{24}H_{20}O_4N_2$ , aus verd. A. Prismen, F. 114°, wl. in Ä., k. A., Lg., l. in Aceton, Chlf., Bzl. —  $\beta$ -Methyl-p-tolylglyoxim,  $C_{10}H_{13}O_2N_2$ , aus A., Blättchen, F. 234—235°, l. in Aceton. Ni-Salz,  $(C_{10}H_{13}O_2N_2)_2Ni$ , aus Bzl. blutrote Prismen, F. 250—251° (Zers.), l. in Chlf. — *Dibenzoylderiv.*,  $C_{24}H_{20}O_4N_2$ , aus A. Nadeln, F. 148,5—149,5°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton. —  $\beta$ -Methyl-p-anisylglyoxim,  $C_{10}H_{13}O_2N_2$ , aus A. Prismen, F. 213° (leichte Zers.), ll. in Aceton. Ident. mit dem von BOERIS (Gazz. chim. ital. 23. II. 182 [1893]) als  $\beta$ -Diisonitroanetbol beschriebenen Glyoxim. *Diacylderiv.* aus A., F. 105°; l. in Chlf., Bzl. — Ni-Salz,  $(C_{10}H_{13}O_2N_2)_2Ni$ , aus Aceton scharlachrote Nadeln, F. 224°. *Dibenzoylderiv.*,  $C_{24}H_{20}O_4N_2$ , aus A. Nadeln, F. 148,5°, meist ll. —  $\beta$ -Phenyl-p-tolylglyoxim,  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ , aus A. Blättchen, F. 223—224°, wl. in Ä., fast unl. in Chlf., Bzl., Lg. Ni-Salz,  $(C_{15}H_{14}O_2N_2)_2Ni$ , ziegelrote mkr. Nadelchen, F. 295 bis 297° (Zers.), ll. in Chlf. *Dibenzoylderiv.*,  $C_{30}H_{22}O_4N_2$ , aus A. Blättchen, F. 184° (leichte Zers.), l. in Chlf., Aceton, Bzl. —  $\beta$ -Phenyl-p-anisylglyoxim,  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ , aus A. Blättchen, F. 223° (leichte Zers.), l. in Aceton. — Ni-Salz,  $C_{30}H_{22}O_4N_2Ni$ , blutrotes Pulver, F. 264° (Zers.). — *Dibenzoylderiv.*,  $C_{30}H_{22}O_4N_2$ , aus A. Blättchen, F. 162°. (Gazz. chim. ital. 53. 813—17. 1923. Turin, Univ.)

OHLE.

G. Ponzio und B. Zanardi-Lamberti, *Untersuchungen über Dioxime*. XVII. (XVI. vgl. vorst. Ref.). Die bei der Oxydation der  $\alpha$ -Monoarylglyoxime,  $R \cdot C(=NOH) \cdot C(=NOH)H$ , entstehenden Oxime der Nitroxide  $R \cdot C(=NOH) \cdot CNO$  lagern sich leicht um in 3-Aryl-5-oxifuro-(a, b<sub>1</sub>)-diazole (I.), die sich von den aus Diarylglyoximen  $R \cdot C(=NOH) \cdot C(=NOH) \cdot R$  abgeleiteten 3,5-Diarylfuro-(a, b<sub>1</sub>)-diazolen (II.) wesentlich unterscheiden. Die ersten erweisen sich als ziemlich starke



Säuren u. werden von HJ u. rotem P zu den Amidinen  $R \cdot C(=NH)NH_2$  reduziert.  
 3-Phenyl-5-oxyfuro-(a, b<sub>1</sub>)-diazol.  $K = 0,879 \cdot 10^{-5}$ . — Benzoylamidinpikrat,



$C_{12}H_{11}O_7N_5$ , aus W. gelbe Nadelchen, F. 235°. — Carbonat,  $C_6H_5C(=NH)NH_2 \cdot H_2CO_3$ , aus Ä. Blättchen, F. 95° (Zers.). Daraus mit Benzoylchlorid u. 20%ig. NaOH. 2,4,6-Triphenyl-1,3-triazin,  $C_{21}H_{15}N_3$ , aus A. Nadelchen, F. 230°. — 3-p-Tolyl-5-oxyfuro-(a, b<sub>1</sub>)-diazol,  $C_{14}H_{13}O_7N_5$ , aus dem Oxim des p-Tolylcyanidoxyds oder aus p-Tolylamidoxim,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(=NOH) \cdot NH_2$ , u. Cl·CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.  $K = 0,022 \cdot 10^{-5}$ . — Pikrat des p-Tolylamidins,  $C_{14}H_{13}O_7N_5$ , aus W. gelbe Nadeln, F. 224—225° (Zers.). Carbonat, aus Ä. Blättchen, F. 127—128° (Zers.). — Na-Salz des 3-p-Tolyl-5-oxyfuro-(a, b<sub>1</sub>) diazols,  $C_9H_7O_3N_2Na$ , Pulver, l. in W. u. A. — Ag-Salz,  $C_9H_7O_3N_2Ag$ , Kryställchen unl. in W. u. A. — Methyläther,  $C_{10}H_{10}O_3N_2$ , aus A. Nadeln, F. 101°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, sd. A. u. Lg. — 3-Benzyl-5-oxyfuro (a, b<sub>1</sub>) diazol,  $C_7H_5O_3N_2$ , aus Phenyläthylamidoxim mit Cl·CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. Umlagerung des Kohlensäureesters mit w. NaOH. Aus Bzl. + PAe. Blätter, F. 115°. ll. in h. W., Ä.,  $K = 0,140 \cdot 10^{-5}$ . — Phenyläthylamidincarbonat,  $C_8H_{10}N_2 \cdot H_2CO_3$ , Pulver, F. 110 bis 110° (Zers.). Acetat, F. 196—197°. Pikrat,  $C_{14}H_{15}O_7N_5$ , aus W. gelbe Nadeln, F. 224° (Zers.). — Na-Salz des 3-Benzyl-5-oxyfuro-(a, b<sub>1</sub>) diazols,  $C_9H_8O_3N_2Na$ , Pulver, l. in W. u. A. Ag-Salz,  $C_9H_8O_3N_2Ag$ , unl. in W. u. A. — Methyläther,  $C_{10}H_{10}O_3N_2$ , aus verd. A. Nadelchen, F. 112—113°, swl. in k. Lg., sonst ll. — α-Naphthylamidin,  $C_{11}H_{10}N_2$ , aus 3-α-Naphthyl-5-oxyfuro-(a, b<sub>1</sub>) diazol, aus A. Blättchen, F. 154°, l. in A., Aceton, Chlf. — Pikrat,  $C_{11}H_{10}O_7N_5$ , aus W. gelbe Nadeln, F. 223° (Zers.). — 3-β-Naphthyl-5-oxyfuro-(a, b<sub>1</sub>) diazol,  $C_{11}H_8O_3N_2$ , aus A. Nadeln, F. 219—220° liefert bei der Red. β-Naphthylamidin; Pikrat,  $C_{11}H_{10}O_7N_5$ , aus W. rötlichgelbe Nadeln, F. 240° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 53. 818—24. 1923. Turin, Univ.) OHLE.

L. Avogadro, Untersuchungen über Dioxime. XVIII. (XVII. vgl. vorst. Ref.)

Ebenso wie α-Phenylglyoxim mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in das Oxim des Benzoylcyanoxyds übergeht, liefert α-p-Tolylglyoxim vom F. 170—171° bei dieser Rk. das Oxim des p-Tolylcyanidoxyds, das durch folgende Rkk. als solches gekennzeichnet wird: 1. Mit Acetanhydrid entsteht ein Monacetylderiv.; 2. mit Zn u. Eg. das Oxim des p-Tolylcyanids; 3. in sd. Xylol lagert es sich in 3-p-Tolyl-5-oxyfuro-(a, b<sub>1</sub>) diazol um; 4. addiert es NH<sub>3</sub> zu α-p-Tolylaminoglyoxim; 5. reagiert es mit CH<sub>3</sub>MgJ unter B. von p-Tolylmethylglyoxim. — Oxim des p-Tolylcyanidoxyds,  $C_9H_8O_3N_2$ , aus Ä. seidige Nadeln, F. 108°, l. in w. Bzl., Aceton, Chlf., fast unl. in k. Lg. Beim Umkrystallisieren aus A., Lg. oder Ä. + PAe. sinkt der F. bis auf 87°, wird aber durch Behandlung mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wieder auf die ursprüngliche Höhe gebracht. Sehr widerstandsfähig gegen Säuren, unverändert l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wird aber von sd. W. u. Alkalien leicht zersetzt. Acetylderiv.,  $C_{11}H_{10}O_3N_2$ , aus A. Prismen, F. 157 bis 158°. — 3-p-Tolyl-5-oxyfuro (a, b<sub>1</sub>) diazol,  $C_9H_8O_3N_2$ , aus A. Prismen, F. 220°. — Oxim des p-Tolylcyanids,  $C_9H_8ON_2$ , aus W. Blättchen, F. 115—116°. — Benzoylderiv., aus A. F. 147—148°. — α-p-Tolylaminoglyoxim,  $C_9H_{11}O_2N_2$ , aus Aceton + Chlf. Blättchen, F. 173—174°. Ni-Salz graugrün, l. in verd. Eg. Mit sd. verd. Eg. langsam Isomerisierung zu β-Tolylaminoglyoxim. (Gazz. chim. ital. 53. 824—28. 1923. Turin, Univ.) OHLE.

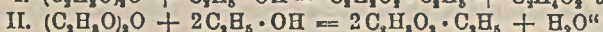
B. Ciusa und E. Parisi, Über die Peroxyde der Monoxime. II. (I. S. 1920.)

Bei der Oxydation von Benzaldoxim mit dem Reagens von ROBIN wurden erhalten: Das Peroxyd des Benzaldoxims u. aus den Bzl. l. Reaktionsprodd. über die Jodadditionsprodd. die beiden Benzoyloxoosoxime von den FF. 135 u. 63°. Im übrigen stimmen die Resultate mit denen von ROBIN (Ann. de Chimie [9] 16. 77; C. 1921. III. 1165) überein. Bei der Oxydation des Benzaldoxims mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Ä. wurden

erhalten: 1. Das *Peroxyd*, 2. *Benzoylbenzaldoxim* vom F. 103°; 3. eine *Substanz* vom F. 158°, l. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. daraus fällbar durch Sättigen mit CO<sub>2</sub>. 4. *Benzoesäure*, 5. das *Peroxyd des Diphenylglyoxims* vom F. 115—116° u. 6. das *Benzoylazoxim* vom F. 109—110°. — Bei der Oxydation von *m-Nitrobenzaldoxims* mit dem Reagens von ROBIN entstanden *m-Nitrobenzoyl-m-nitrobenzaldoxim*, *m-Nitrobenzoesäure*, *m-Nitrobenzaldoxim*, identifiziert durch sein *Benzoylderiv.* vom F. 172—173°, die N freie Substanz vom F. 124°. (Gazz. chim. ital. 53. 667—71. 1923. Bologna, Univ.)

OHLE.

W. Antenrieth und Georg Thomas, *Über einfache und gemischte Säureanhydride*. Vff. haben die Richtigkeit früherer Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 168; C. 1901. I. 573) durch neue Verss. bestätigt. — Der Zerfall der gemischten Essigsäureanhydride nach  $2C_2H_3O \cdot O \cdot C_6H_{11}O = (C_2H_3O)_2O + (C_6H_{11}O)_2O$  erfolgt nicht so leicht, wie früher angenommen wurde; es kann ohne wesentliche Spaltung bei Atmosphärendruck dest. werden. Bei den höheren Fettsäuren konnte die B. von gemischten Anhydriden mittels Essigsäureanhydrid nicht nachgewiesen werden. — Gemischte aliphat. arom. sowie gemischte rein arom. Säureanhydride können weder nach dem Essigsäureanhydridverf., noch durch Wechselwrg. zwischen Säurechlorid u. trockenem Na-Salz von arom. Säuren im reinen Zustande dargestellt werden; stets werden bei diesen Rkk. als einzig faßbare Prodd. die beiden theoret. möglichen symm. Säureanhydride erhalten. Diese Resultate stehen im Widerspruche mit GERHARDT (LIEBIGS Ann. 87. 57. 149 [1853]), der sehr wahrscheinlich gemischte Essigsäureanhydride der Benzol-, Cumar- u. Zimtsäure, sowie Benzolnitrobenzolsäureanhydrid in reinem Zustande nicht in Händen gehabt hat. — Die Angabe im BEILSTEIN (Handbuch, 3. Aufl., I. 461): „Säureanhydride bilden mit Alkoholen zusammengesetzte Äther nach:



entspricht nicht den Tatsachen; stets gehen nach I. aus 1 Mol. Säureanhydrid je 1 Mol. Ester u. Säure hervor, aber niemals wurden Ausbeuten an Ester erzielt, die der Gleichung II. entsprechen hätten.

Versuche: 1 Mol. Acetylchlorid gibt mit 1 Mol. Na-Salz der *Isovaleriansäure Essigsäureisovaleriansäureanhydrid*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>; Kp.<sub>13</sub> 75—90° u. *Isovaleriansäureanhydrid*. — Das gemischte Anhydrid wird beim Erhitzen (170—180° im Rohr) zu 35% in die einfachen Säureanhydride, *Essigsäureanhydrid* u. *Isovaleriansäureanhydrid* gespalten. — Das gemischte Anhydrid gibt mit NH<sub>3</sub> *Isovaleramid*, Blättchen, aus Lg., F. 128°, mit Anilin *Isovaleranilid*, Krystalle, aus h. A., F. 112°, mit Phenylhydrazin *Isovaleryphenylhydrazin*, Blättchen, aus Lg., F. 101°. — Acetylchlorid u. Natriumbutyrat gibt *Essigsäure-n-buttersäureanhydrid*. — *Stearinsäure* gibt mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp. *Stearinsäureanhydrid*, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>, Blättchen, aus A., F. 70—71°; in 100 ccm Ä. bei 15° 0,181 g l.; 1 Tl. Anhydrid l. in 554 Tln Ä. (*Stearinsäure*, 5,5 l. in 100 ccm Ä., Löslichkeit in Ä. 1:18). Die Lsg. von *Stearinsäureanhydrid* in Ä. bleibt beim Schütteln mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. klar, die der freien Säure gibt eine dicke gallertige Fällung: Nachweis freier *Stearinsäure* im *Stearinsäureanhydrid*. — Acetylchlorid u. stearinsaures Na gibt kein gemischtes Anhydrid. — *Palmitinsäure* gibt mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp. *Palmitinsäureanhydrid*, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>, Blättchen, aus A., F. 62—63°, ll. in Ä.; in 100 ccm A. bei 15° 0,165 g l.; 1 Tl. Anhydrid l. in 660 Tln. A.; für *Palmitinsäure* sind die entsprechenden Werte 6,5 u. 15,8. — Zur Herst. von *aromat. Säureanhydriden* wird die Säure mit der 5—6fachen theoret. Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht (Einzelheiten s. Original). — *Benzoesäureanhydrid*, Kp.<sub>13</sub> 205—210°. — *Phenyllessigsäureanhydrid*, Kp.<sub>13</sub> 195—198°; Prismen, Bl. + PAe., F. 71—72°; wl. in k. A., ll. in sd. A., Ä., Chlf. — *o-Toluylsäureanhydrid*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln, aus



A. + W., F. 38–39°. — *m*-Toluylsäureanhydrid,  $C_{10}H_{14}O_2$ , Prismen, aus PAe., F. 70–71°. — *p*-Toluylsäureanhydrid,  $C_{10}H_{14}O_2$ , Blättchen, aus PAe., F. 95°; wohl identisch mit der von FRANKLAND u. WHARTON (Journ. Chem. Soc. London 75. 344; C. 99. I. 1121) aus Äpfelsäuredimethylester u. *p*-Toluylsäurechlorid erhaltenen Substanz. — *p*-Brombenzoesäureanhydrid,  $C_{10}H_8O_2Br_2$ , Tafeln, aus h. Bzl. (darin wl.), F. 218°. — *m*-Nitrobenzoesäureanhydrid,  $C_{10}H_7O_2N_2$ , Prismen, aus Bzl. + PAe. oder Aceton + W. oder aus h.  $CH_3OH$  oder A., F. 159–160°; ll. in w. Bzl., zwl. in k. W., ll. in Chlf. — Äthylester,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ : F. 47° entsteht mit sd. A. — *p*-Äthoxybenzoesäureanhydrid,  $C_{12}H_{18}O_6$ , aus sd. PAe., F. 108°; wl. in k. A., ll. in Aceton, Bzl., Chlf.; wird aus Bzl. durch PAe. gefällt. Gibt mit Anilin *p*-Äthoxybenzanilid, Prismen, aus A., F. 169°. — Acetylchlorid gibt mit zimtsäurem Na Essigsäureanhydrid u. Zimtsäureanhydrid; mit benzoesaurem Na Essigsäureanhydrid u. Benzoesäureanhydrid, Kp.<sub>14</sub> 195–210°; mit *p*-toluylsaurem Na Essigsäureanhydrid u. *p*-Toluylsäureanhydrid, Kp.<sub>12</sub> 220–225°, F. 98°; mit *p*-brombenzoesaurem Na *p*-Brombenzoesäureanhydrid. — *p*-Brombenzoylchlorid gibt mit *p*-toluylsaurem Na *p*-Toluylsäureanhydrid u. *p*-Brombenzoesäureanhydrid.

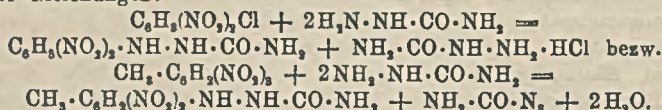
Aromat. Säureanhydride sind gegen die Einw. von Alkoholen ziemlich beständig. Benzoesäureanhydrid war in absol.-alkohol. Lsg. nach 3tägigem Stehen nur zu ca. 30% in Säure u. Ester gespalten, u. seine Umsetzung war erst bei 1stdg. Kochen der Lsg. vollständig; *p*-Toluylsäure- u. *m*-Nitrobenzoesäureanhydrid waren bei 2std. Kochen ihrer alkoh. Lsgg. zu einem merklichen Anteile gespalten, u. *p*-Brombenzoesäureanhydrid war unter denselben Bedingungen völlig unverändert geblieben. — Phenole treten mit aromat. Säureanhydriden erst bei gelindem Erwärmen in Rk., indem hierbei 1 Mol. Phenylester u. 1 Mol. freie Säure entstehen; Zusatz von Chlorzink ändert den Verlauf der Rk. kaum. — Benzoesäureanhydrid u. Phenol geben so Benzoesäurephenylester u. Benzoesäure. — Phenylessigsäurephenylester,  $C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_6H_5$ , Prismen, aus A., F. 42°. — Phenylessigsäure-*p*-tolylester,  $C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , Prismen, aus A., F. 75–76°. — *p*-Toluylsäure-*p*-tolylester,  $CH_3C_6H_4 \cdot CO_2C_6H_4 \cdot CH_3$ , Tafeln, aus A., F. 91–92°. — Sämtliche aromat. Säureanhydride geben mit k., konz., wss. oder weingeistigem  $NH_3$ , mit Anilin sowie mit Phenylhydrazin stets, unter Abspaltung von 1 Mol. Säure, je 1 Mol. Säureamid, -anilid oder -phenylhydrazid. — So wurden Benzamid, Benzanilid, Monobenzoylphenylhydrazin usw. dargestellt. — *p*-Toluylsäureanhydrid gibt mit unverd. Hydrazinhydrat bei 0° *N,N*-Di-*p*-toluylhydrazin,  $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ; Nadeln, aus A., F. 253–254°; unl. in W. u. Ä., zwl. in Bzl., Chlf. Mit 50%ig. wss. Hydrazinhydrat entsteht bei 0° *p*-Toluylhydrazin,  $C_8H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ ; Prismen, aus h. Lg., F. 116°; ll. in A., Chlf., Eg., zwl. in Ä. — *p*-Brombenzoesäureanhydrid gibt mit Hydrazinhydrat. auch mit 50%ig. bei 0° *p*-Brombenzoesäurehydrazid,  $C_7H_7ON_2Br$ ; Prismen aus A., F. 167°; ll. in A., Ä., Chlf., Eg. — Die aromat. Säureanhydride sind gegen W.,  $Na_2CO_3$ -Lsg. u. verd. wss. NaOH in der Kälte verhältnismäßig beständig; die Mehrzahl wird erst durch mehrstdg. Kochen mit W. vollständig hydrolysiert. — Das relativ leicht verseifbare Phenylessigsäureanhydrid wurde bei mehrwöchigem Stehen mit  $Na_2CO_3$ -Lsg. nur zum kleinen Teil. gel. Zur vollständigen Hydrolyse müssen die aromat. Säureanhydride mit der Lauge einige Zeit gekocht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 423–37. Freiburg i. B., Univ.) BUSCH.

P. Brønans und C. Prost, Über eine neue jodierte Salicylsäure. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1626; C. 1923. III. 371.) 4-Jod-2-oxycybenzoesäure wurde auf folgendem Wege erhalten: Acetyl-4-nitro-*o*-toluidin (vgl. NÖLTING u. COLLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 268) wurde mit wss.  $KMnO_4$  nach dem Verf. von ULLMANN u. UZBACHIAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1801; C. 1903. II. 283) zur Acetylnitroanthranilsäure oxydiert, die bei Verseifung erhaltene Nitroanthranilsäure

durch Diazotieren in 4-Nitrosalicylsäure verwandelt, die, über das Ba-Salz (rötliche Nadeln) gereinigt, gelbrot, vom F. 232—233° (Zers. etwas höher), unl. in W., wl. in Chlf. u. Bzl., sl. in A., erhalten wurde. Bei Vers., diese Säure mit den üblichen Mitteln zu reduzieren, wurde nur Aminophenol erhalten; dagegen ließ sich der Äthylester leicht zum 4-Aminosalicylsäureester reduzieren [Prismen (aus Bzl.), F. 115°; Cblorhydrat, Nadeln, F. 186—188° (Zers.); Sulfat, Nadeln, Zers. gegen 197°]. Daraus durch Diazotieren u. Umsetzung mit HJ 4-Jodsalicylsäureäthylester, farblos, von aromat. Geruch, F. 21°. — 4-Jodsalicylsäure, farblose Nadeln (aus A.), F. 228° (Zers.), Bräunung von 200° an. — Acetyl-4-jodsalicylsäure, kleine Krystalle, F. 156°, sl. in A., weniger l. in Chlf. u. Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1010 bis 1013.)

SPIEGEL.

M. Gina, *Über einige Nitroarylhydrazine*. (Vgl. S. 1917.) Die aromat. Nitroverb. mit labilen Halogen- oder Nitrogruppen reagieren auch mit Semicarbazid gemäß der Gleichungen:



Das nach dieser letzten Gleichung zu erwartende Azid der Carbaminsäure wurde nicht gefunden, dagegen geringe Mengen von Cyanursäure, wahrscheinlich als Zers.-Prod. des Azids. Folgende Semicarbazide wurden dargestellt: 4,6-Dinitro-m-tolylsemicarbazid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_6$ , aus  $\gamma$ -Trinitrotoluol; aus Eg. F. 237—238° (Zers.) durchweg wl. außer in d. Eg. u. Aceton. — 2,4-Dinitro-m-tolylsemicarbazid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_6$ , aus  $\beta$ -Trinitrotoluol; aus A. F. 185°, (Zers.) l. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in PAe. Die alkoh. Lsg. gibt mit Alkalien rotbraune Färbung. — 2,4-Dinitro-5-chlorphenylsemicarbazid,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}$ , aus 1-Chlor-2,4,5-trinitrobenzol; aus Bzl. oder Eg. F. 217—218°, wl. in Bzl., A., Aceton, swl. in Ä., Lg. — 2,4-Dinitrophenylsemicarbazid,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_6$ , aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol; aus A. oder Eg. F. 205—207° (Zers.) sonst wl. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -phenyl-2,4-dinitro-5-chlorphenylhydrazin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$ , durch Einw. von as. Methylphenylhydrazin auf 1-Chlor-3,4,6-trinitrobenzol; aus A. oder Bzl. orangefelbe Blättchen F. 120—121°, l. in A., Ä., Chlf., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rotbraun l. — *Deriv. des 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazins*. Die Ausbeute an 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazin läßt sich durch Anwendung einer größeren Menge Trinitrotoluol (10 g auf 9 g 50%ig. Hydrazinhydrat) beträchtlich verbessern. Aus A. + Bzl. F. 194° (Zers.), Ausbeute 91%. — 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazon des Acetons,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus A. gelbe Nadeln F. 144—145°, swl. in PAe., sonst ll. Die alkoh. Lsgg. geben mit Alkalien Dunkelrotfärbung. — 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazon des Acetophenons,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus A. Nadeln F. 215—216°, wl. in A., Ä. u. PAe. — 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazon des Äthylphenylketons,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Toluol rotes Pulver F. 183 bis 184°, wl. in PAe. — 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazon des Benzaldehyds,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus A. + Bzl. rötlichgelbe Nadeln F. 224—225°, ll. in Aceton, Eg. — 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazon des Anisaldehyds,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Toluol Prismen F. 238—239° (Zers.), wl. in A., Bzl. — 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazon des p-Tolualdehyds,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus A. + Bzl. F. 237—238°, wl. in A. u. Ä., sonst ll. — 4,6-Dinitro-m-tolylhydrazon des Zimtaldehyds,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Toluol lebhaftrote Nadeln F. 263—264° (Zers.). (Gazz chim. ital. 53. 844—51. 1923. Turin, Polytechnikum.)

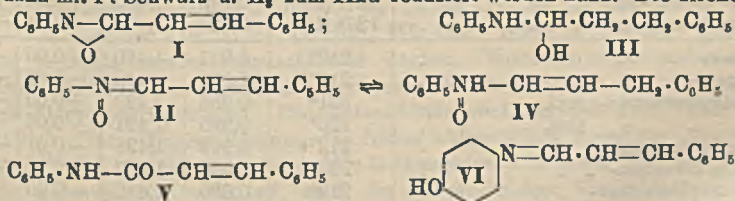
OHLE.

Charles Dufraisse und Alfred Gillet, *Stereochemische Untersuchungen in der Benzalacetophenonreihe. Über einige Derivate des Dibenzoylmethans und des Benzalacetophenons*. (Vgl. S. 1804.) Die  $\beta$ -Alkoxybenzalacetophenone,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OR})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (vgl. DUFRAISSE u. GÉRALD, Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 1299; C. 1923. III. 1216) können Br ohne wesentliche Entw. von HBr aufnehmen, die Dibromide,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}(\text{OR})\cdot\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit,



verwandeln sich aber alsbald in *Bromdibenzoylmethan*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen kann man aber in jenen Dibromiden das Br, das sich mit OR am gleichen C befindet, durch ein zweites OR, dem ersten gleich oder von ihm verschieden, ersetzen u. so zu s. oder a. Acetalen gelangen. Es wurden dargestellt:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C(OCH_3)_2 \cdot C_6H_5$ , F.  $91^\circ$ , —  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$ , F.  $72^\circ$ . —  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C(OC_2H_7)_2 \cdot C_6H_5$ , F.  $84^\circ$ . —  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C(OCH_3)(OC_2H_5) \cdot C_6H_5$ , F.  $90^\circ$ . Die letzte Verb. läßt die Existenz von 2 rac. Formen voraussehen, von denen bisher nur eine mit Sicherheit isoliert, die Ggw. der anderen angedeutet wurde. Diese Verbb. sind sämtlich farblos. Säuren verwandeln sie sofort in Bromdibenzoylmethan. In der Wärme verlieren sie 1 Mol. Alkohol unter B. der aus bestimmten Gründen gesuchten Äthylenverbb.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr : C(OR) \cdot C_6H_5$ . Von diesen  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -alkoxybenzalacetophenonen wurden dargestellt:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr : C(OCH_3) \cdot C_6H_5$ , F.  $72^\circ$ . —  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr : C(OC_2H_5) \cdot C_6H_5$ , F.  $76^\circ$ . —  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr : C(OC_2H_7) \cdot C_6H_5$ , F.  $49^\circ$ . Blaßgelbe Verbb., in Wärme durch verd. Säuren in Bromdibenzoylmethan verwandelt, durch Alkali-alkoholate unter Anlagerung von 1 Mol. Alkohol an die Doppelbindung wieder in Acetale (vgl. oben) verwandelt. Sie bilden z. T. mehrere Formen von verschiedenen kristallograph. Aussehen, auch in F. u. Löslichkeit verschieden. Von der  $CH_3$ -Verb. besteht außer der stabilen Form (F.  $72^\circ$ ) noch eine vom F.  $84^\circ$ , von der  $C_2H_5$ -Verb. außer der stabilen (F.  $76^\circ$ ) noch zwei vom F.  $65^\circ$  bzw.  $73^\circ$ . Die instabile Form der  $CH_3$ -Verb. ist isomorph mit der stabilen Form des Dibrombenzalacetophenons, F.  $80^\circ$ , u. der instabilen des Dijodbenzalacetophenons, F.  $71^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 948–50.) SPIEGEL.

Dino Biglavi und Mario Marri, *Reaktionen des Cinnamylphenylnitrons*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] II. 31. 109; C. 1923. I. 1370.) Vf. widerlegen die von WEITNAUER (Dissertation, Basel 1904) für das Kondensationsprod. aus *Phenylhydroxylamin* u. *Zimtaldehyd* aufgestellte Formel I. Ihm kommt vielmehr die Konst. eines *Cinnamylphenylnitrons* (II) zu. Ferner besitzt die bei der Red. desselben mit Na oder Na-Amalgam u. A. entstehende Verb. vom F.  $90$ – $90,5^\circ$  nicht die Formel III, denn eine solche Substanz müßte mit Leichtigkeit  $H_2O$  abspalten u. im Hydrocinnamalanilin übergehen u. leicht hydrolysierbar sein. Sie erwies sich als *Hydrozimsäureanilid* IIIa. Seine B. erklärt sich durch Wanderung des O vom N zum C. Eine solche Verschiebung findet am leichtesten durch Einw. von Säureanhydriden oder -chloriden statt. So entsteht aus II mit Acetylchlorid das Acetylderiv. des Zimtsäureanilids, das leicht zum Anilid (V) selbst verseifbar ist u. dann mit Pt-Schwarz u.  $H_2$  zum IIIa reduziert werden kann. Die direkte Red.



von II zu dem entsprechenden disubstituierten Hydroxylamin auf katalyt. Wege nach CUSMANO (Gazz. chim. ital. 51. II. 306; C. 1922. I. 1017) führt zu einem Öl (IV), das zwar gelbes  $HgO$  sofort schwärzt, aber nicht die Isolierung kristallisierender Prodd. gestattete. Es färbt sich an der Luft schnell gelb u. regeneriert leicht das Nitron. Vf. führen dieses auffällige Verh. auf die konjugierten Doppelbindungen zurück. (Vergleiche mit Indigo u. dessen Leukobase.) — Die Wanderung des O vom N zum C kann noch in einer andern Richtung erfolgen, nämlich nach dem Benzolkern, u. zwar in p-Stellung zum N. Mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht daher aus II das

*Cinnamal-p-aminophenol* (VI). — Die Red. des *Cinnamylidenanilids* mit Pt-Schwarz u. H<sub>2</sub> führte zu einem nichtkrystallisierbaren Öl, das sich bald grünlichgelb färbt. — VI, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON, aus A. kleine, gelbgrüne Prismen, F. 195—197°, wl. in Bzl., Ä. — Sulfat, lange rote Nadeln. Zers. zwischen 185—220°. — Bei der Einw. von Na-Äthylat auf II wurde nur ein braunes, nach Isonitril riechendes Harz gewonnen. — *Acetylderiv. des Zimtsäureanilids*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus Bzl. Nadeln, F. 138—139°. — *Zimtsäureanilid*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON, aus Bzl Tafeln, F. 152—154°, wl. in Ä, Lg., besser in A., Bzl., Eg. — *Anilid der Hydrosimtsäure* (VII), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON, aus Lg. dünne Nadeln, F. 98°. Ist gegen alkoh. KOH beständig. Mit sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schnelle Verseifung. Bei der Red. mit W. u. A. entsteht neben Anilin eine ölige sekundäre Base, wahrscheinlich ident. mit der von WEITNAUER bei der Red. des Nitrons erhaltenen. Chlorhydrat, Blättchen, F. 165°. — VII reagiert nicht mit Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid, Phenylisocyanat; mit Acetanhydrid konnte kein Acetylderiv. erhalten werden. Mit HNO<sub>3</sub> entsteht wahrscheinlich ein Nitrosoderiv.; mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Ä. Diazobenzolnitrat. — *Acetylderiv. des Hydrosimtsäureanilids*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus der Acetylverb. des Zimtsäureanilids durch katalyt. Red. mit Pt-Schwarz in Ä. Aus Lg. kleine Krystalle vom F. 45°. (Gazz. chim. ital. 54. 99—113. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

OHLE.

K. v. Auwers und B. Ottens, *Über die physikalischen Konstanten raumisomerer Verbindungen*. Vff. prüfen die früher (v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 420. 89; C. 1920. I. 631) ausgesprochene Vermutung, daß die cis-Formen raumisomerer Körper infolge der dichteren Lagerung ihrer Substituenten, ähnlich wie o- oder 1,2-Derivv., ihre Isomeren in bezug auf D. u. Brechungsindex übertreffen, im molekularen Brechungsvermögen aber hinter ihnen zurückbleiben würden. Von den zunächst untersuchten 5 Körperpaaren folgen, wenn man von den Dispersionen absieht, 4 der Regel, allerdings mit verschiedener Deutlichkeit. Bei den *Diäthylestern der Hexahydrophthal-*

Diäthylester der -säure	Kp.	D. <sup>20</sup> <sub>4</sub>	n <sup>20</sup> <sub>He</sub>	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>β</sub> α
<i>Hexahydrophthal-</i> cis . . . . .	133° (10'')	1,054	1,453	-0,10	- 2°/o
" trans . . . . .	135° (11'')	1,040	1,450	+0,10	+ 0
<i>Hexahydroisophthal-</i> cis . . . . .	142° (11'')	1,045	1,452	+0,05	- 1
" trans . . . . .	142° (12'')	1,047	1,453	+0,07	+ 2
<i>Hexahydroterephthal-</i> cis . . . . .	151° (13'')	1,015	1,436	+0,00	+ 1
" trans . . . . .	(F.42—44°)	1,011	1,434	+0,02	- 1
<i>Hexahydrohomophthal-</i> cis . . . . .	273°	0,040	1,454	-0,12	- 2
" trans . . . . .	275°	1,038	1,453	-0,11	+ 0
<i>Aminotrimethylhexa-</i> } cis . . . . .	127° (11'')	0,990	1,475	+0,06	+13
<i>hydrobenzoe-</i> <sup>1)</sup> } trans . . . . .	127° (11'')	0,980	1,473	+0,23	+ 3
<i>Bernstein-</i> . . . . .	217°	1,041	1,420	-0,06	- 2°/o
<i>Brenzwein-</i> . . . . .	218°	1,011	1,419	-0,02	- 3
<i>s-Dimethylbernstein-</i> mal. . . . .	221°	0,996	1,423	+0,00	- 3
" fum. . . . .	220°	0,995	1,421	-0,06	- 3
<i>α-Dimethylbernstein-</i> . . . . .	218°	0,993	1,421	-0,01	- 3
<i>Trimethylbernstein-</i> . . . . .	226°	0,993	1,427	-0,16	- 3
<i>Tetramethylbernstein-</i> . . . . .	219°	0,995	1,436	-0,20	- 2
<i>s-Dimethylglutar-</i> mal. . . . .	231°	0,980	1,423	-0,07	- 3
" fum. . . . .	231°	0,977	1,422	-0,02	- 3
<i>β-Methylglutacon-</i> cis . . . . .	131° (19'')	1,034	1,452	+0,48	+19
" trans . . . . .	127° (12'')	1,034	1,452	+0,47	+19
<i>α,β-Dimethylglutacon-</i> cis . . . . .	128° (13'')	1,024	1,454	+0,32	+17
" trans . . . . .	125° (12'')	1,031	1,454	+0,20	+17
<i>α-Athyl-β-methylglutacon-</i> cis . . . . .	127° (12'')	1,019	1,455	+0,11	+22
" trans . . . . .	139° (10'')	1,014	1,453	+0,12	+18

<sup>1)</sup> Monoäthylester.



Name	F.	D. <sup>20</sup> <sub>4</sub>	n <sup>20</sup> <sub>He</sub>	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>β-α</sub>
Trithioacetone, homogen . . . . .	22°	1,068	1,542	+0,08	+ 3%
"    in Chinolin . . . . .		1,073	1,546	+0,14	+ 7
Trithioacetaldehyd in Chinolin cis . . . . .	101°	1,178	1,589	-0,14	- 1
"    "    "    trans . . . . .	126°	1,150	1,574	-0,05	- 3
Tetramethylbutendiol, homogen cis . . . . .	76°	0,869 <sup>1)</sup>	1,423 <sup>2)</sup>	+0,33	+ 4
"    "    "    trans . . . . .	69°	0,864 <sup>1)</sup>	1,422 <sup>2)</sup>	+0,44	+ 6

1) D.<sup>20</sup><sub>4</sub>2) n<sup>20</sup><sub>He</sub>.

säuren u. den Äthylestern der *p*-Amino-*o,o'*-trimethylhexahydrobenzoesäuren sind die Unterschiede (außer in den Kpp.) so groß, daß man den Einfluß der räumlichen Lagerung nicht übersehen kann. Bei den Diäthylestern der Hexahydroterephthalsäuren u. der Hexahydrohomophthalsäuren werden die Differenzen dagegen prakt. bedeutungslos u. bei den Diäthylestern der Hexahydroisophthalsäuren hat sogar eine leichte Verschiebung ins Gegenteil stattgefunden. Die physikal. Konstanten bieten also bei *m*- oder 1,3-Derivv. vorläufig kein zuverlässiges Hilfsmittel zur Best. der Konfiguration u. sind auch in anderen Reihen nur mit Vorsicht zu verwerthen. Bei den Trithioacetaldehyden bestätigte sich, obwohl die Messungen in Lsg. (Chinolin) ausgeführt werden mußten, deutlich, daß das labile  $\alpha$ -Deriv. vom F. 101° die *cis*-Form, das stabile vom F. 126° die *trans*-Form ist. Bei den Tetramethylbutendiolen, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·CH:CH·C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, fand sich die Annahme von SALKIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 187; C. 1923. I. 646) bestätigt. Bei den Diäthylestern der stereoisomeren *s*-Dimethylbernsteinsäuren u. *s*-Dimethylglutarsäuren sind die Unterschiede prakt. kaum verwertbar, entsprechen aber im allgemeinen der gebräuchlichen Auffassung. Die Werte für die Diäthylester der  $\beta$ -Methylglutaconsäuren,  $\alpha,\beta$ -Dimethylglutaconsäuren u.  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylglutaconsäuren sprechen zugunsten der FEISTACHEN u. gegen die THORPEschen Auffassung von der Art ihrer Isomerie, wenn sie auch keine unbedingte Beweiskraft haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 437-46. Marburg, Univ.) POSNER.

K. v. Auwers und B. Ottens, Über die Konfiguration raumisomerer Oxime und die Struktur von Oxim-N-Äthern und *aci*-Nitroderivaten. Vff. prüfen den früher von BRÜHL gezogenen Schluß, daß stereoisomere Oxime „isospktrisch“ seien, d. h. innerhalb der Fehlergrenzen gleiches Brechungs- u. Zerstreungsvermögen besitzen. Zunächst wurde untersucht, ob alle Oxime wirklich echte Oximinoverbb.  $\text{—C=N·OH}$  sind, oder etwa zum Teil eine andere Struktur besitzen. Durch Vergleich mit den Benzylidenaminen u. mit den *N*-Äthern der Oxime konnten die von ATACK (Journ. Chem. Soc. London 119. 1175; C. 1921. III. 1233) noch in Betracht gezogenen Nitron- u. Isoximformeln ausgeschlossen werden. Weiterhin ergab sich, daß die raumisomeren Oxime u. ihre Derivv. entgegen der Ansicht von BRÜHL nicht iso-, sondern heterospktrisch sind. Die Unterschiede sind ungleich groß, aber immer vorhanden. Unter Zugrundelegung der früher aufgestellten Regel (vgl. vorst. Ref.) ergibt sich, daß das gewöhnliche stabile  $\alpha$ -Benzaldoxim u. seine O-Derivv. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. OH in *trans*-Stellung enthalten, nach der gebräuchlichen Nomenklatur also *syn*-Oxime sind, im Gegensatz zu der früheren Auffassung u. in Übereinstimmung mit der Theorie von MEISENHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3206; C. 1922. I. 346.) Mit Wahrscheinlichkeit gilt das Gleiche für das Furfuraldoxim. Die Verss. zeigen gleichzeitig, daß das Chinolin als Lösungsm. für spektrochem. Zwecke auch bei den Oximen brauchbar ist. Bei den Mesityloxydoximen läßt sich aus den spektrochem. Daten nichts Bestimmtes schließen. Ein abschließendes Urteil über den Wert der Spektrochemie für die Konfigurationsermittlung der Oxime läßt sich noch nicht fällen. Bei den *N*-Äthern von Oximen erweist sich die früher allgemein angenom-

mene Dreiringformel  $\begin{array}{c} >C-N \cdot R \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$  spektrochem. als unmöglich, so daß an der Richtig-

keit der sogen. „Nitron“formel  $>C-NR=O$  kein Zweifel mehr möglich ist. Auch für die *Carbamidozime* (CONDUCHÉ, Ann. Chim. et Phys. [8] 12. 533; C. 1908. I. 352) ist die vom Entdecker bevorzugte Dreiringformel unmöglich, während die opt. Daten mit der Nitronformel  $(RR')C=N(CO \cdot NH_2)=O$  befriedigend übereinstimmen. Dasselbe scheint für die *aci-Formen* der *Nitroparaffine* zu gelten, wenigstens hat der *Methyläther des aci-Phenylnitromethans* sicher die Nitronformel  $C_6H_5 \cdot CH : N(OCH_3) : O$  u. auch beim *Tetranitromethan* steht mit dem opt. Befund nur die CLAISENSCHE Formel  $(NO_2)_2C : N(ONO_2) : O$  in Einklang. Bisher haben die opt. Beobachtungen für alle Körper, in denen man einen Carbazoxyring annehmen kann, in Wahrheit Nitronstruktur ergeben. Ob dies allgemein gilt, soll noch untersucht werden.

Oxime u. deren O-Derivate	Kp. od. F.	D. <sup>20</sup> <sub>4</sub>	n <sup>20</sup> <sub>He</sub>	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>β-a</sub>
α-Mesityloxyd . . . . .	84° (11'')	0,876	1,450	+0,81	+25%
β-Mesityloxyd . . . . .	95° (11'')	0,881	1,462	+1,29	+41
α-Mesityloxyd-O-Acetat . . . . .	101° (11'')	0,986	1,474	+0,64	+24
β-Mesityloxyd-O-Acetat . . . . .	107° (14'')	0,990	1,478	+0,77	+31
α-Mesityloxyd-O-Benzyläther . . . . .	131° (11'')	0,937	1,533	+0,56	+23
α-Benzald- (homogen) . . . . .	35°	1,110	1,593	+1,26	+51
α-Benzald- (in Chinolin) . . . . .		1,121	1,599	+1,18	+57
β-Benzald- . . . . .	128—130°	1,145	1,607	+0,95	+48
α-Benzald-O-Methyläther . . . . .	79° (11'')	1,020	1,548	+1,45	+56
β-Benzald-O-Methyläther . . . . .	79° (11'')	1,028	1,550	+1,29	+50
α-Benzald-O-Acetat . . . . .	—	1,107	1,544	+1,08	+44
stab. Furfurald- (in Chinolin) . . . . .	73—74°	1,217	1,577	+1,43	+89
lab. Furfurald- (in Chinolin) . . . . .	89°	1,226	1,572	+1,05	+72
Benzalamine					
Benzalmethylamin . . . . .	185°	0,962	1,553	+0,81	+38%
Benzaläthylamin . . . . .	195°	0,937	1,541	+0,96	+42
Benzalisoamylamin . . . . .	245°	0,906	1,519	+0,88	+37
Benzalanilin . . . . .	300°	1,004 <sup>1)</sup>	1,610 <sup>1)</sup>	+2,30	+108
Benzal-o-toluidin . . . . .	314°	1,041	1,635	+2,03	+106

<sup>1)</sup> D.<sup>20</sup><sub>4</sub> u. n<sub>He</sub><sup>20,3</sup>.

Oxim-N-äther u. Nitroderivv.	n <sup>t</sup> <sub>He</sub>	D. <sub>t</sub>	t°	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>β-a</sub>
Önanthaldoxim . . . . .	1,41514	0,822	99,8	+0,38	+3%
Önanthaldoxim-N-benzyläther . . . . .	1,49714	0,929	99,6	+1,21	+30
Furfuraldoxim-N-methyläther . . . . .	1,56351	1,119	99,8	+3,62	+209
Furfuraldoxim-N-benzyläther . . . . .	1,59871	1,127	99,7	+2,44	+133
β-Benzaldoxim-N-methyläther . . . . .	1,59189	1,053	99,9	+3,33	+145
o-Chlorbenzaldoxim-N-phenyläther . . . . .	1,64853	1,201	100,3	+2,88	—
Phenylnitromethan . . . . .	1,52850	1,154	24,7		
aci-Phenylnitromethanmethyläther . . . . .	1,58062	1,107	25,8		
Tetranitromethan . . . . .	1,43976	1,643	16,9	+0,32	—3
Benzaldoxim-N-phenyläther <sup>1)</sup> . . . . .	1,63254	1,102	17,5	+1,90	+63
o-Chlorbenzaldoxim-N-phenyläther <sup>1)</sup> . . . . .	1,63129	1,112	25,5	+1,69	+149
Önantholcarbamidoxim <sup>1)</sup> . . . . .	1,59273	1,070	16,4	+0,20	±0

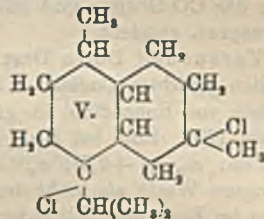
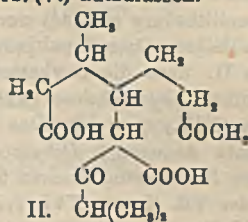
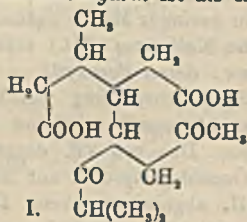
<sup>1)</sup> in Chinolin.

β-Benzaldoxim-O-methyläther, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON. Mit Dimethylsulfat, Kp.<sub>11</sub> 79°. — o-Chlorbenzaldoxim-N-phenyläther, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ONCl. Aus dem Aldehyd u. Phenylhydroxylamin. Gelbliche Krystalle aus Ä. F. 81,5—82,5°, zll. in A., ll. in Bzl. Zersetzlich. —



*aci-Phenylnitromethanmethyläther*,  $C_8H_9O_2N$ . Mit Dimethylsulfat. Gelbliches Öl,  $Kp_{15}$  117°,  $Kp_{1,5}$  83°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 446–61. Marburg, Univ.) Po.

L. Ruzicka und M. Stoll, *Höhere Terpenverbindungen*. XVIII. Über die Konstitution des *Cadinens*. (XVII. vgl. Ruzicka u. Meyer, S. 1922.) Durch Einw. von  $MnO_2$  +  $H_2SO_4$  auf *Cadinen* entstehen *Trimellithsäure* u. *Mellophansäure*; nebenbei entsteht durch Eintritt neuer  $COOH$ -Gruppen in den Benzolring oder aus Kondensationsprodd. *Benzolpentacarbonsäure*. Durch katalyt. Dehydrierung wurde *Cadalin* erhalten. Durch Ozonisation u. Verestern der sauren Ozonidspaltprodd. wurde ein *Dicarbonsäurediäthylester* nachgewiesen; er enthält alle C-Atome des *Cadinens* u. kann aus diesem nur entstanden sein, wenn die beiden C-Doppelbindungen in verschiedenen Ringen sitzen. Aus den von Vff. im Original ausführlich erörterten Konst.-Möglichkeiten für die Säure bleiben schließlich nur I. u. II. als möglich übrig, die den Formeln III. oder IV. für *Cadinen* entsprechen würden; es ist möglich, daß das natürliche *Cadinen* ein Gemisch beider Formen darstellt. Das *Cadinendichlorhydrat* ist als einheitliche Verb. (V.) aufzufassen.



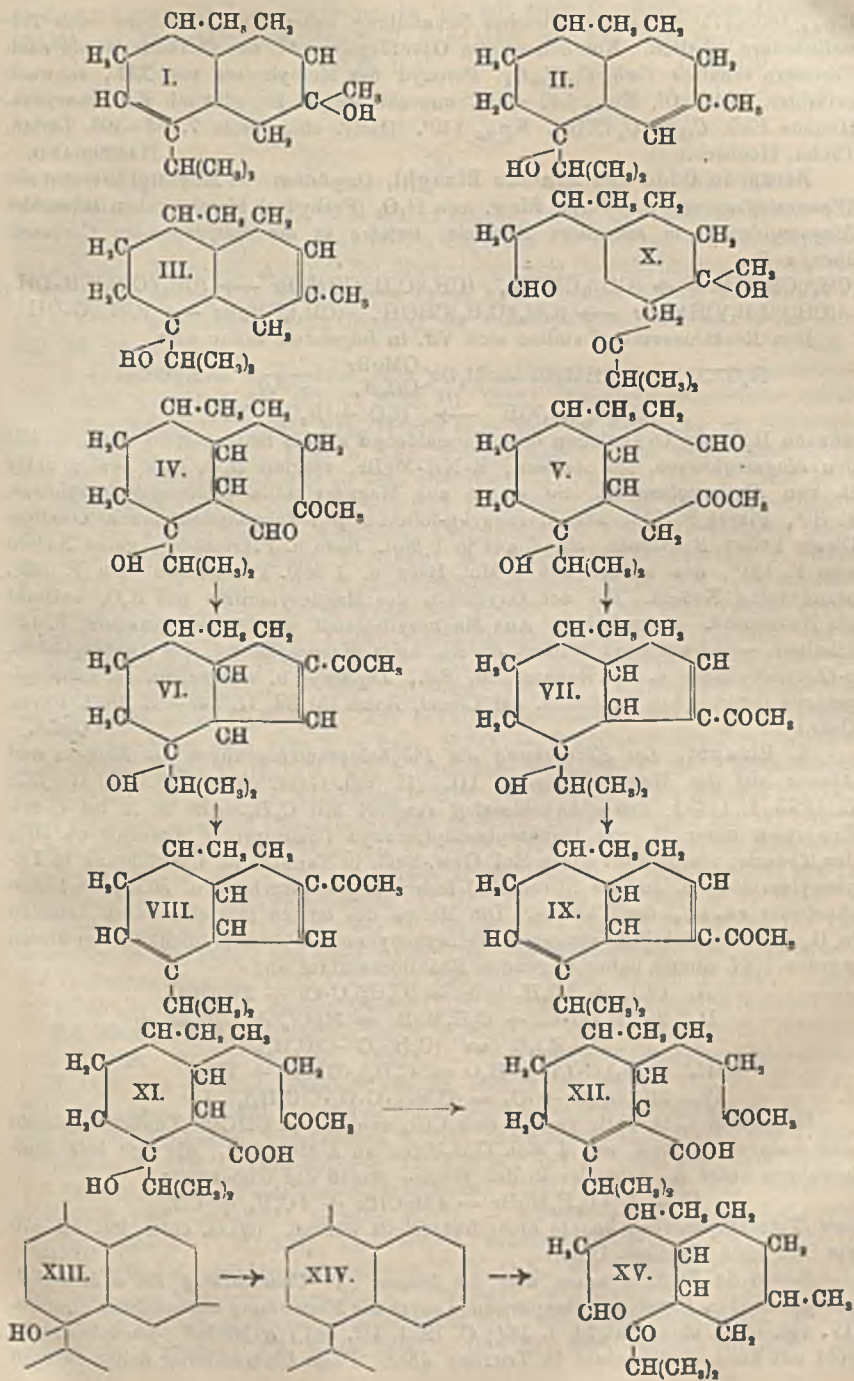
Versuche. Die katalyt. Dehydrierung des *Cadinens* wurde durch Überleiten der Dämpfe über Pt-Asbest im Vakuum (0,5 mm) bei 300–310° ausgeführt (App. vgl. Original); es wurde eine blaufarbte Fl. erhalten, u. die mit  $Kp_{15}$  150–160° erhaltenen Anteile in das Pikrat übergeführt, das sich als *Cadalinpikrat*, F. 115°, erwies; ebenso wurde *Cadalinstyphnat*, F. 138°, erhalten. — Oxydation von *Cadinen* mit  $MnO_2$  + verd.  $H_2SO_4$  (1 Tag unter Rückfluß gekocht) u. Überführung des mit Ä. extrahierten Säuregemisches in die Methyl ester, ergab bei 0,2 mm folgende Fraktionen: 1.  $Kp.$  140–150°; durch Verseifen des Destillats wurde *Trimellithsäure*,  $C_6H_4O_6$ , erhalten, aus Aceton-Bzl., F. 225–226°. 2. Fraktion  $Kp.$  150–170°, Gemisch von voriger u. folgender Säure. 3. Fraktion  $Kp.$  170–180°, besteht aus *Mellophansäuremethylester*,  $C_{14}H_{14}O_8$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 130°. — 4. Fraktion  $Kp.$  180–190°, *Benzolpentacarbonsäuremethylester*,  $C_{16}H_{14}O_{10}$ , aus  $CH_3OH$  Blättchen, F. 145°. — Längere Einw. von 57%ig. sd.  $H_2SO_4$  auf *Cadinen* zeigte nur geringe Veränderung des  $KW$ -stoffs; etwa die Hälfte hatte einen um 10° höheren  $Kp.$ : bei 12 mm 140–145°,  $D_{17}^{20}$  0,9397; diese Zunahme der  $D.$  entspricht dem Eintritt von 1–2 weiteren Doppelbindungen in das Mol. Einw. von 10%ig. alkoh.  $H_2SO_4$  führte zu keiner merkbaren Veränderung. Ebenso fand keine Bed. mit Na + Amylalkohol statt. — Verb.  $C_{19}H_{20}O_2$  oder  $C_{19}H_{22}O_2$  (I. oder II.) durch Ozonisieren von *Cadinen* in Eg. u. Oxydation mit  $CrO_3$  + Eg. Es wurde ein braunes Öl erhalten bei 0,3 mm kontinuierlich von 80–200° sd., tiefere Fraktionen dünnfl., hellgelb,

höhere zähl., braungelb. Die angeführten Bruttoformeln gelten für die Fraktion  $Kp_{0.3}$ , 190–200°; diese erwies sich ungesätt. gegen Br u. gab mit  $FeCl_3$  in A. Grünbraunfärbung. (Helv. chim. Acta 7. 84–94. Zürich, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

L. Ruzicka und M. Stoll, *Höhere Terpenverbindungen*. XIX. *Zur Kenntnis des Cadinols aus dem Galbanumöl*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der in voriger Mitteilung festgestellten Formel für Cadinendichlorhydrat kommen für Cadinol Formeln I.–III. in Frage. Mittels Ozon wurden die Ozonide dargestellt u. diese einmal mit  $NaOH$ , ein anderes Mal mit Säure gespalten. Mit  $NaOH$  wurde eine Verb.  $C_{15}H_{24}O_2$  isoliert. Diese kann entstanden sein aus II. oder III. durch Abspaltung von W. aus den primär entstehenden *Oxyketoaldehyden* IV. oder V., hätte also Konst. VI. oder VII. (oder Gemisch beider). Durch Einw. von sd.  $HCOOH$  entstehen aus diesen, wie erwartet, durch Abspaltung von W. Verb. VIII. u. IX. Daß diese Rkk. hauptsächlich aus II. u. III., weniger aus I. abzuleiten sind, ergibt sich aus der dehydrierenden Spaltung mittels  $MnO_2 + H_2SO_4$ , wobei *Mellophansäure* entstand. Aus dem aus I. entstehenden Oxyketoaldehyd (X.) müßte hiermit Trimellithsäure gebildet werden, die nur in geringer Menge gefunden wurde. — Aus den sauren Ozonidsplattprodd. wurde eine Ketosäure (XII.) erhalten, entstanden aus II. über die Oxyketosäure (XI.) bzw. deren Peroxyd. — II. u. III. geben dasselbe *Dihydrocadinol* (XIII.), woraus durch Abspaltung von W. ein *Dihydrocadinen* (XIV.) entsteht. Das durch Hydrierung von I. erhaltene *Dihydrocadinol* könnte dagegen 2 *Dihydrocadinene* geben. Das von Vff. dargestellte Dihydrocadinen liefert beim Kochen der neutralen Ozonidsplattprodd. mit  $NaOH$  Verb.  $C_{15}H_{20}O_2$ , der Vff. Konst. XVI. (von II. oder III. abgeleitet) geben. Die andere Lage der CO-Gruppe gibt eine Erklärung dafür, daß hieraus kein inneres Kondensationsprod. entsteht.

Versuche. Durch Dest. des käuflichen Galbanumöls wird stets ein schwach bläulich gefärbtes Cadinol erhalten. Ein farbloses Prod. erhielten Vff. durch Behandeln von Rohcadinol im gleichen Vol. Amylalkohol + 3 facher Gewichtsmenge Na bei 170°. Eine bei  $Kp_{11}$ , 155–156° erhaltene Fraktion zeigte folgende Eigenschaften:  $\alpha_D = +7,7^\circ$ ,  $n_D^{14} = 1,5054$ ,  $D_{14} 0,9665$ ,  $M_D = 68,25$ , hatte demnach niedrigere Werte als nicht derart behandeltes Cadinol. Durch Zn-Staub beim Erhitzen im Rohr auf 200° entsteht hieraus fast reines Cadinen,  $C_{15}H_{24}$ ,  $Kp_{11}$ , 129 bis 131°,  $n_D^{17} = 1,5022$ ,  $D_{17} 0,9107$ ,  $M_D = 66,19$ . — *Dihydrocadinol*,  $C_{15}H_{28}O$  (XIII.), aus Cadinol in Essigester bei 70° hydriert; Entfernung nicht hydrierten Cadinols durch  $O_2$ , farbloses Öl,  $Kp_{11}$ , 150–153°,  $\alpha_D = +23^\circ$ ,  $n_D^{16} = 1,4948$ ,  $D_{16} 0,9579$ ,  $M_D = 68,23$ . — *Dihydrocadinen*,  $C_{15}H_{26}$  (XIV.), aus vorigem + sd. 90%ig.  $HCOOH$ , Öl,  $Kp_{11}$ , 129–131°,  $\alpha_D = +19,8^\circ$ ,  $n_D^{15} = 1,4952$ ,  $D_{15} 0,8999$ ,  $M_D = 66,83$ . — Durch Ozonisation in  $CCl_4$  wurde neben dem gel. Ozonid eine zähe M. erhalten, die wahrscheinlich aus einem Gemisch der Ketosäure von XV. u. ihres Peroxyds besteht. Aus dem neutralen Teil wurden 2 Fraktionen erhalten:  $Kp_{0.3}$ , 110°, Verb.  $C_{15}H_{28}O_2$  (XV.), farbloses, dickfl. Öl, u. Verb.  $C_{15}H_{26}O_2$ , schwach gefärbtes, zähfl. Öl,  $Kp_{0.3}$ , 145°, Peroxyd von XV. Krystallisierte Semicarbazone wurden aus beiden nicht erhalten. — *Ozonisation des Cadinols* bei 0° in tiefsd. PAe. gab das Ozonid als dicken, gelben Nd., dieser wurde mit W. auf 100°, danach 3 Stdn. auf 120° erhitzt, in Ä. aufgenommen u. mit  $NaOH$  geschüttelt. Der neutrale Teil wurde zur Zers. von Peroxyden 1 Stde. mit sd. 10%ig.  $NaOH$  behandelt. Neutrale Ozonidsplattprodd. nach Verdampfen des Ä. ölig. Bei  $Kp_{11}$ , 160–184° wurde hieraus Verb.  $C_{15}H_{24}O_2$  (VI. oder VII.) erhalten. Zwischen 150–170° sd. Anteile bestehen der Analyse nach aus dieser Verb. u. VIII. oder IX. Verb.  $C_{15}H_{22}O$  (VIII. oder IX.) aus voriger + sd. 95%ig.  $HCOOH$ , farbloses, dünnfl. Öl,  $Kp_{11}$ , 140–145°. — *Mellophansäuremethylester*,  $C_{14}H_{14}O_8$ , aus vorigem mit  $MnO_2 + H_2SO_4$  u. Verestern, aus  $CH_3OH$ , F. 128°. Aus der bei Darst. von VI. (oder VII.) erhaltenen Fraktion

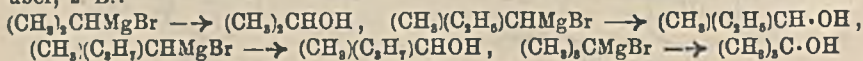




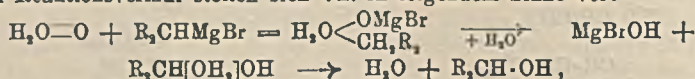
Kp.<sub>0,3</sub> 160—175° wurde bei gleicher Behandlung neben Mellophansäure auch *Trimellithsäure* erhalten. Aus den sauren Ozonidspaltprodd. des Cadinols wurde nach Verestern erhalten Verb. C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, Peroxyd des Methylresters von XII., schwach gefärbtes, dickfl. Öl, Kp.<sub>0,3</sub> 140—145°, ungesätt. gegen Br, gibt mit KJ Peroxydrk. Hieraus Verb. C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (XII.), Kp.<sub>0,3</sub> 140°. (Helv. chim. Acta 7. 94—105. Zürich, Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

**Bernardo Oddo und Rinaldo Binaghi**, *Oxydation von Magnesylderivaten mit Wasserstoffsuperoxyd*. Durch Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Perhydrol Merck) gehen sekundäre Magnesylderiv. in sekundäre Alkohole, tertiäre in die entsprechenden Carbinole über, z. B.:



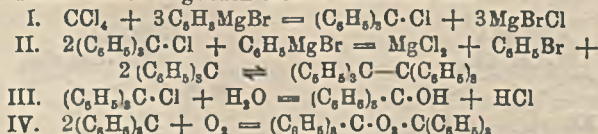
Den Reaktionsverlauf stellen sich Vf. in folgendem Sinne vor:



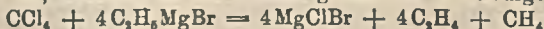
wonach H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als O-Analogon dem Formaldehyd an die Seite gestellt wird. — Mit den *Magnesylderiv.* von *Aminen*, R·NH·MgBr, reagiert H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ganz analog unter B. von *Hydroxylaminen*. So wurde aus Magnesylanilin *β-Phenylhydroxylamin*, F. 81°, Pikrat F. 81°, aus Magnesyl-*p*-toluidin *p-β-Toluyldhydroxylamin* erhalten. Dieses liefert 2 *Pikrate*, eines aus je 1 Mol. Base u. Pikrinsäure, gelbe Nadeln vom F. 181°, das andere aus 2 Mol. Base u. 1 Mol. Pikrinsäure vom F. 162°, orangefelbe Nadeln. Bei der Oxydation des Magnesylanilins mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsteht als Nebenprod. *Azoxybenzol*. Aus Magnesylbenzoat wurde *Benzopersäure*, F. 42°, erhalten. — Abweichend verläuft die Rk. beim *Magnesylbenzol*, das *Diphenyläthan*, *p-Oxyphenyläther* u. als Nebenprodd. *Bzl.*, *Diphenyl* u. wahrscheinlich *Diphenylperoxyd* liefert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 349—53. 1923. Pavia, Univ.)

OHLE.

**R. Binaghi**, *Die Einwirkung der Polyhalogenverbindungen des Methans und Äthans auf die Magnesylderivate*. III. (II. vgl. Gazz. chim. ital. 52. II. 132; C. 1923. I. 1435.) *Tetrachlorkohlenstoff* reagiert mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ä. bei 12-std. Erwärmen unter B. von *Triphenylmethylperoxyd* (Hauptprod.; Ausbeute ca. 30% der Theorie; identifiziert durch Mol.-Gew.-Best. in Naphthalin, Überführung in Triphenylcarbinol u. in das Nitroderiv.) ferner *Triphenylcarbinol* u. *Hexaphenyläthan* (Ausbeute ca. 6% der Theorie). Die Menge des letzten läßt sich durch Arbeiten in H<sub>2</sub>-Atm. beträchtlich steigern. Tetraphenylmethan konnte nicht nachgewiesen werden. Vf. nimmt daher folgenden Reaktionsverlauf an:



Gegenüber C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr verhält sich CCl<sub>4</sub> analog wie CHCl<sub>3</sub>. Zunächst entsteht eine Anlagerungsverb. von 4 Mol. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr an 1 Mol. CCl<sub>4</sub>, die sich beim Aufbewahren unter Ä., schneller in der Wärme gemäß der Gleichung:



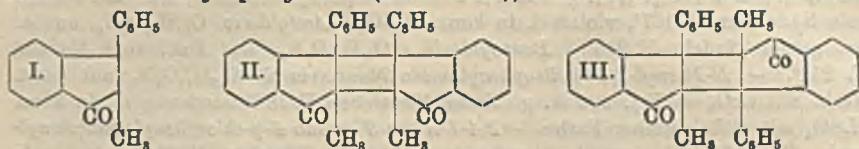
zers. Tetraäthylmethan konnte nicht festgestellt werden. (Gazz. chim. ital. 53. 879 bis 887. 1923. Cagliari, Univ.)

OHLE.

**Remo de Fazi**, *Studien über die Indone*. V. *Umwandlung des α-Methyl-β-phenylindons in Dimethyldiphenyltruxone durch die Einwirkung ultravioletter Strahlen*. (IV. vgl. Gazz. chim. ital. 51. I. 164; C. 1921. III. 631.) *α-Methyl-β-phenylindon* (I.) geht mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht in Truxone über. Diese Umwandlung findet dagegen



statt, wenn man die Lsg. des Indons in Bzl. mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. — *Dimethyldiphenyltruxon* (II. oder III.), aus Bzl. oder A. Prismen vom



F. 307—308°. Färbt sich im Sonnenlicht intensiv gelb; im Dunkeln wieder Entfärbung. Mit konz.  $H_2SO_4$  smaragdgrüne Lsg., aus der sich mit W. das ursprüngliche Indon abscheidet. Aus der Bzl.-Mutterlauge vom Dimethyldiphenyltruxon vom F. 307—308° setzten sich nach einigen Tagen kanariengelbe Nadeln vom F. 259 bis bis 260° ab, wahrscheinlich ein Isomeres des Dimethyldiphenyltruxons. (Gazz. chim. ital. 54. 85—86. Rom.)

OHLE.

G. Charrier und A. Beretta, *Über die Charakterisierung der Aminoazoderivate*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 53. 462; C. 1923. III. 1646.) Sämtliche aromatische Aminoazoverbb., gleichgültig ob die  $NH_2$ -Gruppe in o- m- oder p-Stellung zur Azogruppe steht, kuppeln in alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat leicht unter Austritt von HCl mit 2,4-Dinitrochlorbenzol zu sehr charakterist., in A. fast unl. u. daher leicht zu reinigenden Verbb., die sich mit  $K_2S$  in alkoh. Lsg. zu den entsprechenden Derivv. des 4-Nitro-2-aminophenylamins ( $NO_2$ )( $NH_2$ ) $C_6H_3-NH-R$  reduzieren lassen.

Versuche. Mit A. Nani, L. Albani, A. de Leonibus, G. Drisaldi, P. Pavese u. O. Tavazzani. 2,4-Dinitro-2'-phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_4N_5$ , aus o-Aminoazobenzol; aus Eg. orangegelbe Nadelchen F. 206°, l. in sd. Bzl., Toluol, grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 2-Amino-4-nitro-2'-phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_3N_5$ , aus A. dunkelrote Nadeln F. 151°, ll. in sd. Bzl., Eg. Benzoylderiv.,  $C_{25}H_{19}O_3N_5$ , aus  $CH_3OH$  gelbe Nadelchen F. 199°, durchweg swl. — 2,4-Dinitro-2'-p-tolylazo-4'-methyl-diphenylamin,  $C_{20}H_{17}O_4N_5$ , aus p-Tolylazo-p-toluidin; aus Eg. rote Nadeln F. 232°, durchweg swl., grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 2-Amino-4-nitro-2'-p-tolylazo-4'-methyl-diphenylamin,  $C_{20}H_{17}O_3N_5$ , aus A. rotbraune Nadelchen F. 166°. Benzoylderiv.,  $C_{27}H_{21}O_3N_5$ , aus A. gelbe Nadelchen F. 206°. — Monoacetyl-m-nitranilin kristallisiert entgegen manchen Literaturangaben in völlig reinem Zustand aus W. oder A. in rein weißen kleinen Nadelchen vom F. 150,5°. Das daraus gewonnene Monoacetyl-m-phenyldiamin, sl. in W., ist schwer kristallisierbar u. reagiert nicht mit Diazoniumsalzen. — m-Nitrobenzanzilid,  $C_{13}H_{11}O_3N_3$ , aus A. Nadeln F. 155,5° — m-Aminobenzanzilid,  $C_{13}H_{12}O_2N_3$ , aus W. lange, breite Nadeln F. 125°. — Die Lsg. desselben in Eg. liefert mit einer alkoh. Lsg. von Nitrosobenzol des Benzoylderiv. des m-Aminoazobenzols,  $C_{19}H_{15}ON_3$ , aus Eg. orangegelbe Nadeln F. 164°. Daraus mit sd. 45%ig. NaOH. m-Aminoazobenzol,  $C_{12}H_{11}N_3$ , aus Lsg. orangegelbe Nadeln F. 62°. — 2,4-Dinitro-3'-phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_4N_5$ , aus Eg. orangegelbe Blättchen vom F. 182°. Rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 2,4-Dinitro-4'-Phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_4N_5$ , aus p-Aminoazobenzol; aus Eg. lebhaft rote Nadeln F. 176°. ll. in Eg., Bzl., Chlf. sonst fast unl. — 2-Amino-4-nitro-4'-phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_3N_5$ , aus  $CH_3OH$  dunkelrote Kryställchen F. 164°. Acetylderiv.,  $C_{25}H_{19}O_3N_5$ , aus A. gelbe Nadelchen F. 153°. — Benzoylderiv.,  $C_{25}H_{19}O_3N_5$ , aus A. gelbe Nadeln F. 226°. — 2,4-Dinitro-2'-methyl-4'-o-tolylazodiphenylamin,  $C_{20}H_{17}O_4N_5$ , aus Eg. dunkelrote Nadeln F. 186° rotviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 2-Amino-4-nitro-2'-methyl-4'-o-tolylazodiphenylamin,  $C_{20}H_{17}O_3N_5$ , aus verd. A. braunrote Nadeln F. 159°. — 2,4-Dinitro-2'-methyl-4'-p-tolylazodiphenylamin,  $C_{20}H_{17}O_4N_5$ , aus p-Tolylazo-o-toluidin; aus Eg. feine rote Nadelchen vom F. 151°, durchweg swl.; rotviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ .

Die m-Diaminoazobenzole reagieren nur mit 1 Mol Dinitrochlorbenzol. Die zur Azogruppe o-ständige  $NH_2$  bleibt intakt. Ihre Rk. wird dadurch verhindert, daß

das Kondensationsprod. sich sofort abscheidet. — *2,4-Dinitro-3'-amino-4'-phenylazodiphenylamin*,  $C_{18}H_{14}O_4N_6$ , aus 1,3-Diamino-4-phenylazobenzol; aus Eg. lebhaft rote Nadelchen F. 187°, violett l. in konz.  $H_2SO_4$ . *Acetylderiv.*,  $C_{20}H_{16}O_5N_6$ , aus A. orangefarbene Nadeln F. 218°. *Benzoylderiv.*,  $C_{25}H_{18}O_5N_6$ , aus Bzl., rote Nadeln, F. 241°. — *N-Phenyl-2,4-dinitrophenylamino 3-benzotriazol*,  $C_{18}H_{14}O_4N_6$  aus vorst. Verb. mit  $CrO_3$  in Eg., aus A. gelbliche Nadelchen F. 188° durchweg ll., in konz.  $H_2SO_4$  mit rötlich gelber Farbe. — *2,4-Dinitro-3'-amino-4'-p-chlorphenylazodiphenylamin*,  $C_{18}H_{13}O_4N_6Cl$ , aus Eg. leuchtend rotbraune Blättchen F. 220°, blau l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *1,3-Diamino-4,p-chlorphenylazobenzol*,  $C_{12}H_{11}N_4Cl$ , aus W. gelbe Nadeln F. 140°. *Chlorhydrat*, aus HCl-haltigem W. rote Nadeln F. 223°. — *1,3-Diamino-4,p-bromphenylazobenzol*,  $C_{12}H_{11}N_4Br$ , aus A. leuchtend goldgelbe Nadeln F. 155°. *Chlorhydrat*, rote Nadeln F. 213°. — *2,4-Dinitro-3'-amino-4',p-bromphenylazodiphenylamin*,  $C_{18}H_{13}O_4N_6Br$ , aus Eg. ziegelrote Nadeln F. 218°, durchweg wl.; blau l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *2,4-Dinitro-3'-amino-4'-phenylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{19}H_{16}O_4N_6$ , aus 1,3-Diamino-4-phenylazo-6-methylbenzol; aus Eg. dunkelrote Nadeln F. 273—74°, l. in Chlf., Bzl., smaragdgrün in konz.  $H_2SO_4$ . *Acetylderiv.*,  $C_{21}H_{18}O_5N_6$ , orangegelbe Nadelchen F. 196°. *Benzoylderiv.*,  $C_{26}H_{20}O_5N_6$ , aus Eg. orangefarbene Nadeln F. 252°. — *2-Amino-4-nitro-3'-amino-4'-phenylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{19}H_{15}O_4N_6$ , aus A. metall. glänzende granatrote Prismen F. 244°. — *1,3-Diamino-4,p-chlorphenylazo-6-methylbenzol*,  $C_{12}H_{11}N_4Cl$ , aus p-Chlorphenyldiazoniumchlorid u. m-Toluylendiamin; aus A. goldgelbe Blättchen F. 169°. *Chlorhydrat*, aus HCl-haltigem A. rote Nadeln F. 235°. — *2,4-Dinitro-3'-amino-4',p-chlorphenylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{19}H_{15}O_4N_6Cl$ , aus Eg. rotbraune Blättchen F. 286°, durchweg swl.: grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *2-Amino-4-nitro-3'-amino-4',p-chlorphenylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{19}H_{15}O_4N_6Cl$ , aus A. rotbraune Kryställchen F. 262°. — *1,3-Diamino-4,p-bromphenylazo-6-methylbenzol*,  $C_{12}H_{11}N_4Br$ ; aus A. goldgelbe Blättchen F. 177°. *Chlorhydrat*, rote Nadeln F. 236°. — *2,4-Dinitro-3'-amino-4',p-bromphenylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{19}H_{15}O_4N_6Br$  aus Eg. rotbraune Blättchen F. 290°, durchweg wl., grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . *Acetylderiv.*,  $C_{21}H_{17}O_5N_6Br$ , aus A. orangegelbe Nadeln F. 242°. *Benzoylderiv.*,  $C_{26}H_{20}O_5N_6Br$ , aus A. orangegelbe Nadeln F. 275°. — *2-Amino-4-nitro-3'-amino-4',p-bromphenylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{19}H_{15}O_4N_6Br$ , aus A. rotbraune Blättchen F. 265°.

*1,3-Diamino-4,α-naphthylazo-6-methylbenzol*,  $C_{17}H_{17}N_4$ , aus α-Naphthyldiazoniumchlorid mit m-Toluylendiamin; aus A. braune Nadeln mit grünem Metallglanz F. 148°. — *2,4-Dinitro-3'-amino-4'-α-naphthylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{20}H_{16}O_4N_6$ , aus Eg. rotbraune Nadeln mit violetter Metallglanz, F. 286°. Sonst durchweg fast unl.; intensiv blau l. in konz.  $H_2SO_4$ . *Acetylderiv.*,  $C_{22}H_{20}O_5N_6$ , aus Eg. rote Nadeln F. 268°. *Benzoylderiv.*,  $C_{27}H_{21}O_5N_6$ , aus Eg. gelbe Nadeln F. 246°. — *2-Amino-4-nitro-3'-amino-4',α-naphthylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{22}H_{17}O_4N_6$ , aus A. rotbraune Nadeln F. 214°. — *1,3-Diamino-4,β-naphthylazo-6-methylbenzol*,  $C_{17}H_{17}N_4$ ; aus verd. Aceton gelbe Nadeln F. 242°. *2,4-Dinitro-3'-amino-4',β-naphthylazo-6-methylidiphenylamin*,  $C_{22}H_{16}O_4N_6$ , rotbraunes Pulver, Zers. oberhalb 300° ohne zu schmelzen; durchweg unl.; grün l. in konz.  $H_2SO_4$ . *Acetylderiv.*,  $C_{25}H_{20}O_5N_6$ , aus Bzl. gelbe Nadeln F. 272°. *Benzoylderiv.*,  $C_{30}H_{24}O_5N_6$ , aus Bzl. orangegelbe Nadeln F. 267°. — *2-Amino-4-nitro-3'-amino-4',β-naphthylazo-6'-methylidiphenylamin*,  $C_{22}H_{16}O_4N_6$ , aus Toluol rotbraune Kryställchen F. 261°.

*2,4-Dinitro-α-phenylazo-β-naphthylphenylamin*,  $C_{22}H_{15}O_4N_6$ , aus 1-Phenylazo-2-aminonaphthalin, aus Chlf. sehr feine rote Nadeln F. 285°. l. in Eg., sonst unl.; grünlich blau l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *2-Amino-4-nitro-α-phenylazo-β-naphthylphenylamin*,  $C_{22}H_{17}O_4N_6$ , aus  $CH_3OH$  rotbraune Nadelchen F. 147°. — *2,4-Dinitro-α-tolylazo-β-naphthylphenylamin*,  $C_{23}H_{17}O_4N_6$ ; aus Eg. rote Nadeln vom F. 223°, l. in Bzl., sonst meist unl.; in konz.  $H_2SO_4$  grünlich blau l. — *2,4-Dinitro-α,m-tolylazo-*



*β*-naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{17}O_4N_5$ , aus 1, m Tolyazo-2-aminonaphthalin vom F. 103–104°: aus Eg. rote Nadeln F. 245°, l. in Bzl., unl. in  $CH_3OH$  u. A.; grünlich blau l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 2-Amino-4-nitro- $\alpha$ , m-tolyazo- $\beta$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{19}O_4N_5$ , aus A. dunkelrotes Pulver F. 116°. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , p-tolyazo- $\beta$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{17}O_4N_5$ , aus Bzl. rote Nadeln F. 280°, durchweg fast unl. in  $H_2SO_4$  grün l. — 2-Amino-4-nitro- $\alpha$ , p-tolyazo- $\beta$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{19}O_4N_5$ , aus A. mkr. rotbraune Krystalle F. 155°. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , p-chlorphenylazo- $\beta$ -naphthylphenylamin,  $C_{22}H_{14}O_4N_5Cl$ , aus Eg. rote Nadeln F. 278°, intensiv blau l. in konz.  $H_2SO_4$ . — 1, p-Bromphenylazo-2-aminonaphthalin,  $C_{10}H_{12}N_2Br$ , aus A. rote Krystalle F. 135–36°. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , p-bromphenylazo- $\beta$ -naphthylphenylamin,  $C_{22}H_{14}O_4N_5Br$ , aus Eg. rote Nadeln F. 263°; l. in Bzl., sonst unl.; in konz.  $H_2SO_4$  intensiv blau l.

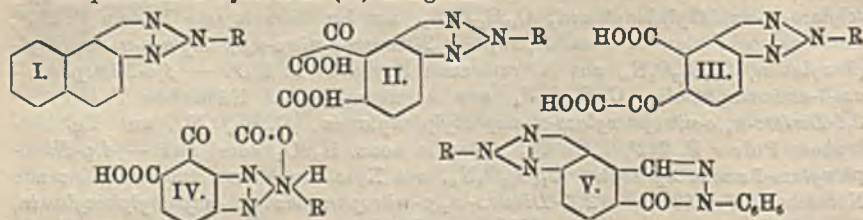
2,4-Dinitro- $\alpha$ , phenylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{15}O_4N_5$ , aus Eg. rote, seidige Nadeln F. 200°, sonst durchweg swl., in konz.  $H_2SO_4$  blau. — 2-Amino-4-nitro- $\alpha$ , phenylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{17}O_4N_5$ , aus A. rotbraune Kryställchen F. 181°. — Acetylderiv.,  $C_{24}H_{19}O_5N_5$ , aus  $CH_3OH$  rote Nadeln F. 216°. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , o-tolyazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{17}O_4N_5$ , aus Eg. rotbraune Kryställchen F. 224°, durchweg fast unl.; intensiv blau in konz.  $H_2SO_4$ . — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , p-tolyazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{17}O_4N_5$ , aus Eg. lebhaft rote Nadeln F. 207°, durchweg wl., blau in konz.  $H_2SO_4$ . — 2-Amino-4-nitro- $\alpha$ , p-tolyazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{19}O_4N_5$ , aus A. rotbraune Krystalle F. 200°. — 4, o-Nitrophenylazo-1-aminonaphthalin,  $C_{18}H_{13}O_2N_4$ , aus A. metall. grüne Nadelchen F. 165°. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , o-nitrophenylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{22}H_{14}O_6N_5$ , aus Eg. rotbraunes Pulver F. 212°, l. in Chlf., blau in konz.  $H_2SO_4$ , sonst swl. — 4, p-Nitrophenylazo-1-aminonaphthalin,  $C_{18}H_{13}O_2N_4$ , aus Xylol dunkelrote, metall. glänzende Nadelchen F. 252°. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , p-nitrophenylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{22}H_{14}O_6N_5$ , aus Eg. rotbraune Nadelchen F. 263°; durchweg swl.; in konz.  $H_2SO_4$  violett. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ , p-chlorphenylazo- $\alpha_1$ -naphthylamin,  $C_{23}H_{14}O_4N_5Cl$ , aus Eg. orangefarbene Nadeln F. 258°, durchweg wl.; in konz.  $H_2SO_4$  grün. — 2-Amino-4-nitro- $\alpha$ , p-chlorphenylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{23}H_{16}O_4N_5Cl$ , aus A. dunkelrote Krystalle F. 228°. — 2,4-Dinitro- $\alpha$ ,  $\alpha$ -naphthylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{26}H_{17}O_4N_5$ , aus Toluol + PAe. rotbraune Nadeln F. 203°, unl. in A., l. in Eg., Toluol, Chlf., blau in konz.  $H_2SO_4$ . — 2,4-Dinitro- $\alpha$ ,  $\beta$ -naphthylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin,  $C_{28}H_{17}O_4N_5$ , aus Bzl. rotbraune Nadeln F. 241°, l. in Bzl., Toluol, sonst wl., in konz.  $H_2SO_4$  blau. (Gazz. chim. ital. 53. 729–60. 1923. Pavia. Inst. f. allg. Chemie.) OHLE.

A. Beretta, s-Trinitroarylazodiarylamine. (Vgl. vorst. Ref.) Pikrylchlorid reagiert in alkoh. Lsg. u. in Ggw. von Na-Acetat leicht mit Aminoazoverbb. unter B. intensiv gefärbter s-Trinitroarylazodiarylamine, die sich alle aus Eg. umkrystallisieren lassen. — 2,4,6-Trinitro-3'-phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_6N_7$ , gelbe Nadeln F. 212°, swl. in A., Ä., PAe., besser in Bzl., Toluol, in konz.  $H_2SO_4$  gelb. — 2,4,6-Trinitro-4'-phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_6N_7$ , goldgelbe Blättchen F. 178°, unl. in PAe., wl. in A., l. in Bzl., Toluol, lebhaft rot in konz.  $H_2SO_4$ . — 2,4,6-Trinitro-3'-methyl-6'-p-tolylazodiphenylamin,  $C_{20}H_{16}O_6N_7$ , aus o-Aminoazotoluol, rote Krystalle vom F. 201°, rot in konz.  $H_2SO_4$ . — 2,4,6-Trinitro-2'-methyl-4'-o-tolylazodiphenylamin,  $C_{20}H_{16}O_6N_7$ , rote Nadeln F. 194°, rot l. in konz.  $H_2SO_4$ .

Mit Diaminoazobenzolen reagiert Pikrylchlorid nur im Molverhältnis 1 : 1, indem die Kondensation an der zur Azogruppe p-ständigen  $NH_2$ -Gruppe stattfindet. — 2,4,6-Trinitro-3'-amino-4'-phenylazodiphenylamin,  $C_{18}H_{13}O_6N_7$ , aus 1,3-Diamino-4-phenylazobenzol. Rote Kryställchen F. 254° (Zers.), unl. in Ä., PAe., wl. in A., l. in Bzl., Toluol, rot in konz.  $H_2SO_4$ . — 2,4,6-Trinitro-3'-amino-4'-phenylazo-6'-methylazodiphenylamin,  $C_{19}H_{15}O_6N_7$ , aus 1,3-Diamino-4-phenylazomethylbenzol vom F. 162°. Prismen F. 228° (Zers.), rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — Acetylderiv.,  $C_{21}H_{17}O_7N_7$ , aus A. orangegelbe Prismen F. 215° (Zers.). — 2,4,6-Trinitro-3'-amino-4'-p-chlor-

*phenylazo-6'-methyldiphenylamin*,  $C_{15}H_{14}O_2N_7Cl$ , braune, metallglänzende Prismen F. 235° (Zers.), rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . *Acetylderiv.*,  $C_{21}H_{18}O_4N_7Cl$ , aus A. orangefarbige Krystalle F. 228° (Zers.). — *2,4,6-Trinitro-3'-amino-4'-p-bromphenylazo-6-methyldiphenylamin*,  $C_{19}H_{14}O_8N_7Br$ , aus 1,3-Diamino-4-p-bromphenylazomethylbenzol vom F. 177°. Braune Nadeln F. 233° (Zers.), rot l. in konz.  $H_2SO_4$ . *Acetylderiv.*,  $C_{25}H_{16}O_9N_7Br$ , aus A. orangefarbige Nadeln F. 227° (Zers.). — *2,4,6-Trinitro- $\alpha$ -phenylazo- $\beta$ -naphthylphenylamin*,  $C_{23}H_{14}O_8N_6$ . Rotbraune Krystalle F. 221° (Zers.), swl. in A., Ä., l. in Bzl., Toluol, blau in konz.  $H_2SO_4$ . — *2,4,6-Trinitro- $\alpha$ -phenylazo- $\alpha_1$ -naphthylphenylamin*,  $C_{23}H_{14}O_8N_6$ , rotbraune Nadeln F. 193° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 53. 870—76. 1923. Pavia, Univ.) OHLE.

G. Charrier, *Vicinale 2-N-Aryltriazolphthalonsäuren*. (Vgl. vorvorst. Ref.) Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. bei 100° liefern die *2-N-Arylnaphthotriazole* (I.) die *2-N-Aryltriazolphthalonsäuren* (II. oder III.), die gegen Oxydationsmittel sehr beständig sind u. mit Alkalien nur einbas. Salze liefern. Vf. nimmt daher innere Salzbildung gemäß IV. an. Sie geben mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone, die beim Erhitzen über ihren F. unter Abspaltung von  $H_2O$  u.  $CO_2$  in die entsprechenden Pyridazone (V.) übergehen.



Versuche. Mit A. Odifreddi, A. Manfredi u. E. Mars. *2-N-Phenyltriazolphthalonsäure*,  $C_{15}H_9N_3O_4$ , aus W. oder 50—60%ig. A. Nadeln, F. 242°, sl. in A., wl. in W.: bei 0° 1,6 g, bei 18° 2 g, bei 100° 4 g pro l.; starke Säure, 2-bas. Natrium-Salz,  $C_{15}H_7N_3O_4Na \cdot 4H_2O$ . Aus 50—60%ig. A. rhomb. Täfelchen, F. 324—325°, swl. in W. Die Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus. Das Krystallwasser entweicht erst oberhalb 150°. — Ba-Salz,  $C_{15}H_7O_4N_3Ba \cdot 5H_2O$ , aus verd. wss. Lsg. prismat. Krystalle, die schon bei Zimmertemp.  $1H_2O$  verlieren u. zu einem Pulver mkr. Nadeln zerfallen. Aus konz. Lsg. Nadeln mit  $4H_2O$ . Bei der trockenen Dest. entsteht unter Abspaltung von  $BaCO_3$  das *Anhydrid der 2-N-Phenyltriazolphthalonsäure*,  $C_{14}H_7N_3O_3$ , aus Lg. Nadeln vom F. 183—184°. Liefert mit *m-Diäthylaminophenol* u.  $ZnCl_2$  einen intensiv roten Farbstoff der *Rhodanin*-klasse, dessen Chlorhydrat, feine Nadeln mit grünem Metallglanz in sd. A. mit intensiv rotvioletter Farbe u. ausgeprägter Fluorescenz l. ist. — Ein bas. Salz der *2-N-Phenyltriazolphthalonsäure*,  $[C_{15}H_7O_4N_3Ba]_2Ba(OH)_2 \cdot 12H_2O$ , aus dem neutralen Salz in Ggw. von  $Ba(OH)_2$ ; Rosetten seidiger Nadeln. — Sr-Salz,  $C_{15}H_7O_4N_3Sr \cdot 4,5H_2O$ , Nadeln. — *Dimethylester*,  $C_{17}H_{15}O_4N_3$ , aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 87—88°, unl. in W., sonst mehr oder weniger ll. Geht mit sd. 10%ig. alkoh. KOH in den sauren Ester,  $C_{16}H_{11}N_3O_4$ , über, aus A., F. 201—202°, durchweg l. — *Diäthylester*,  $C_{19}H_{17}O_4N_3$ , gelbliches, halbfestes Öl. — *Monoäthylester*,  $C_{17}H_{15}O_4N_3$ , Prismen, F. 169—170°. — *Diamid*,  $C_{13}H_{11}O_4N_5$ , aus A. Prismen, F. 233—234°, durchweg l. — Daraus mit sd. 10%ig.  $NH_4OH$  das  *$NH_4$ -Salz des Monamids*,  $C_{15}H_{11}O_4N_5$ , aus W. Nadeln, F. 250° (Zers.). — *Phenylhydrazon*,  $C_{21}H_{15}O_4N_5$ , aus A. gelbliche Nadeln, F. 206—207° (Zers.), starke 2-bas. Säure. Wird von sd. W. in Ggw. von  $BaCO_3$  aufgespalten zu Phenylhydrazin u. den Ba-Salzen der Phthalonsäure II. — *Pyridazinon*,  $C_{13}H_{11}ON_4$  (gemäß V.), aus verd. A. Prismen, F. ca. 200°.

Die Phenyltriazolphthalonsäure wird zwar in konz.  $H_2SO_4$  von  $MnO_2$  oder



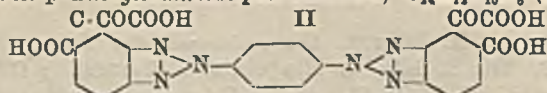
KMnO<sub>4</sub> oder in Eg. von PbO, angegriffen, jedoch äußerst langsam. Mit CrO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht 2-N-Phenyltriazolphthalsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus W. Blättchen, F. 250°, starke Säure. — 2-N-p-Chlorphenyltriazolphthalonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus W. oder verd. A. Nadelchen, F. 264—265°. Na-Salz, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ClNa·2H<sub>2</sub>O, aus verd. A. Prismen, swl. in W. — 2-N-p-Bromphenyltriazolphthalonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, Nadelchen, F. 270°. Na-Salz, C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>BrNa·2H<sub>2</sub>O, Pulver. — 2-N-p-Bromphenyl-naphthotriazol, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Br, durch Oxydation von p-Bromphenylazo-β-naphthylamin mit CrO<sub>3</sub> in Eg., aus A. seidige Nadeln, F. 200°. — 2-N-p-Carboxyphenyltriazolphthalonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus 2-N-p-Acetylphenyl-naphthotriazol, aus verd. A. Nadeln, F. 287—288° (Zers.), starke Säure, fast unl. in sd. W. Na-Salz, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Na·4,5H<sub>2</sub>O, aus verd. A. seidige Nadeln, swl. in W. (Gazz. chim. ital. 53. 829—43. 1923. Pavia, Univ.)

OHLE.

G. Charrier und M. Gallotti, *Untersuchungen über die α,β-Naphthotriazole*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit B. Sala, Q. Mingola u. P. Torazzi. p-Chloracetylphenyl-azo-β-naphthylamin, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus p-Chloracetylphenyldiazoniumchlorid u. β-Naphthylamin; aus A. granatrote Blättchen F. 172°, durchweg swl.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit fuchsinroter Farbe l. Phenylhydrason, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus A. + Chlf. rotes Krystallpulver mit grünem Metallglanz. F. 180° (Zers.). — 2-N-p-Chloracetylphenyl-naphthotriazol, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>Cl, aus vorst. Verb. in Toluol u. Eg. mit CrO<sub>3</sub>; aus Eg., dann aus A., schließlich aus Chlf. dünne Blättchen, F. 198°, swl. in A., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb l. Phenylhydrason, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus A. + Chlf. hellgelbe Blättchen F. 156°. — 2-N-p-Jodacetylphenyl-naphthotriazol, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>J, aus der Cl-Verb. mit KJ; aus Chlf. Nadeln F. 195°, weniger l. als die Cl-Verb.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangerot l. — 2-N-p-Cyanacetylphenyl-naphthotriazol, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, aus der Cl-Verb. mit KCN; aus Chlf. + A. gelbe Nadeln F. 185°, ll. in Eg., Chlf., wl. in A. Mit sd. 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht daraus 2-N-p-Acetylphenyl-naphthotriazol, F. 185°. — Die Cl-Verb. setzt sich mit Na-Acetat in sd. A. nicht um, dagegen in abs. Ä. mit Ag-Acetat zum Acetat des Naphthotriazol-2-N-p-benzoylcarbinols, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·OCOCH<sub>3</sub>, aus A. Nadeln F. 187°. — Daraus mit sd. 10% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. Naphthotriazol-2-N-p-benzoylcarbinol, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. silbrige Blättchen F. 191°. Die gleiche Substanz bildet sich auch aus der Cl-Verb. mit feuchtem Ag<sub>2</sub>O. — Die Jodverb. reagiert in Ggw. von J leicht mit Mg unter B. eines unl. magnesiumorgan. Deriv., das mit CO<sub>2</sub> reagiert. Bei nachfolgender Zers. mit verd. HCl erhielten Vf. jedoch zum größten Teil 2-N-p-Acetylphenyl-naphthotriazol. Daneben wurde eine geringe Menge einer Säure festgestellt, wahrscheinlich die gesuchte α,β-Naphthotriazol-2-N-p-benzoylessigsäure, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·COOH. — Die Cl-Verb. liefert in 95% ig. A. mit 33% ig. NH<sub>3</sub> bei Zimmertemp. in geringer Ausbeute α,β-Naphthotriazol-2-N-p-benzoylmethylamin, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>3</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, aus Bzl. Kryställchen F. 192°. — Chlorhydrat, aus A. in Ggw. von HCl hellgelbe Krystalle F. 184°. — Mit Methylamin entsteht ein in W. unl. orangerotes Prod., eine Anlagerungsverb. von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> an α,β-Naphthotriazol-2-N-p-benzoyldimethylamin vom F. 92—94°, die leicht CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> abgibt. Beim Umlösen aus Bzl. geht sie über in 2-N-p-β-Methylamino-α-methyliminoäthylphenyl-naphthotriazol, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(=N·CH<sub>3</sub>) — CH<sub>2</sub>·NH·CH<sub>3</sub>, gelbe Nadelchen F. 160°, wl. in A., Ä., ll. in Bzl., Toluol, Eg. — Chlorhydrat gelbbraun. — Mit Äthylamin entsteht ganz analog ein Anlagerungsprod. vom F. ca. 100° u. beim Umlösen desselben aus Bzl. 2-N-p-β-Äthylamino-α-äthyliminoäthylphenyl-naphthotriazol, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Nadeln F. ca. 150°. — Mit sd. Anilin entsteht α,β-Naphthotriazol-2-N-p-benzoylmethylphenylamin, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Bzl. schwefelgelbe Blättchen F. 277°, unl. in W., sd. A., l. in Bzl., Chlf. mit gelbgrüner Fluorescenz. Phenylhydrason, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus A. +

Chlf. citronengelbe Nadelchen F. ca. 270° (Zers.). (Gazz. chim. ital. 53. 851—61. 1923. Pavia, Univ.) OHLE.

G. Charrier, Über *p*-Phenylen-1,2-dinaphthoditriazol. (Vgl. vorst. Ref.) Mit G. Bonomi und T. Bettinazzi. *p*-Acetylamino-phenylazo- $\beta$ -naphthylamin, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>, aus A. orangefrote Nadeln, F. 208°. — 2-*N*-*p*-Acetylamino-phenyl-1,2-naphthotriazol, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>, aus Eg., dann aus A. Nadeln, F. 228°; schon in sehr verd. Lsgg. prächtig blaue Fluorescenz. — 2-*N*-*p*-Amino-phenyl-1,2-naphthotriazol, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>, aus A. seidenglänzende Nadeln, F. 200°. — 1,2-Naphthotriazol-*p*-phenylazo- $\beta$ -naphthylamin, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub> (I), aus dem Diazoniumchlorid vorstehender Verb. mit  $\beta$ -Naphthylamin; aus Toluol lebhaft rote Nadeln, F. 250°; sonst durchweg fast unl. — *p*-Phenylen-1,2-dinaphthoditriazol, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>, aus Toluol rosarote Blättchen, F. 333°, sonst durchweg unl. — *Vic.*-*p*-Phenylenditriazol-phthalonsäure, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub> (II), Nadelchen,



F. 322—323°, durchweg unl. Die gleiche Säure entsteht auch bei der Oxydation von I mit alk. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. bei 100° in befriedigender Ausbeute. — Auch die *vic.*-2-*N*-phenyltriazol-phthalonsäure (vgl. vorvorst. Ref.) läßt sich auf diesem vereinfachten Wege direkt aus dem Phenylazo- $\beta$ -naphthylamin gewinnen. (Gazz. chim. ital. 53. 862—67. 1923. Pavia, Univ.) OHLE.

R. Clusa und G. Bastelli, Über einige Salze von *p*-, *o*- und *m*-chinoider Struktur. V. (IV. vgl. Gazz. chim. ital. 52. II. 126; C. 1923. I. 1421) Das *K*-Salt des Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons reagiert mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl unter B. von *N*-substituierten Hydrazonen. NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(B)-N:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, die unfähig zur Salzbildung sind u. bei der Hydrolyse gegen Alkali beständige *as.* *p*-Nitrophenylhydrazine liefern. Diese Befunde stehen im Einklang mit der Auffassung, daß in der alk. Lsg. des *p*-Nitrophenylhydrazins die chinoide Form HO<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N·NH<sub>2</sub> vorliegt, die einerseits in NO<sub>2</sub>H u. >C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:N·NH<sub>2</sub>, andererseits in HO<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NO<sub>2</sub> u. >N·NH<sub>2</sub> dissoziiert. Als Spaltungsprodd. wurden bis jetzt festgestellt Nitrobenzol, HNO<sub>3</sub> u. N<sub>2</sub>. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Formaldehyds, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. dunkelgelbe Krystalle, F. 153°, unl. in W.; sehr charakterist. Bildet sich noch in einer Verdünnung des H<sub>2</sub>CO 1:10000. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 91°, unl. in W., wl. in Ä. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Butyraldehyds, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. gelbliche Krystalle, F. 105°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Benzaldehyds, F. 132°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des *p*-Toluyaldehyds, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. gelbe Tafeln, F. 150°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des *o*-Nitrobenzaldehyds, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Xylol orangefelbe Nadeln, F. 211 bis 212°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des *m*-Nitrobenzaldehyds, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Xylol citronengelbe Krystalle, F. 250°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des *p*-Nitrobenzaldehyds, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Xylol orangefelbe Krystalle, F. 249—250°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Cuminols, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. gelbe Krystalle mit violettem Glanz, F. 112°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Dimethylaminobenzaldehyds, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl. lebhaft rote Nadeln, F. 193°, wl. in A. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Zimtaldehyds, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Xylol dunkelgelbe Nadeln, F. 153—154°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Salicylaldehyds, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Xylol dunkelgelbe Nadelchen, F. 150°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des *p*-Oxybenzaldehyds, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A. rote Krystalle, F. 204°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Anisaldehyds, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. gelbe Kryställchen, F. 155—156°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydrazon des Protocatechualdehyds, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus A. lebhaft rote Krystalle, F. 218°. — *N*-Methyl-*p*-nitrophenylhydr-



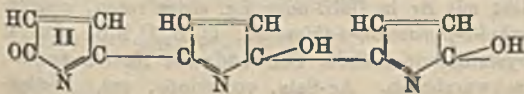
azon des Vanillins,  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , aus Bzl. rote Krystalle, F. 182°. Existiert auch in einer gelben Modifikation. — *N-Methyl-p-nitrophenylhydrason des Piperonals*,  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , aus Xylol gelbe Krystalle, F. 190—191°, l. in A. — *N-Methyl-p-nitrophenylhydrason des 2,4-Dioxybenzaldehyds*,  $C_{14}H_{13}O_4N_3$ , aus viel A. intensiv rote Krystalle, F. 265°. — *N-Methyl-p-nitrophenylhydrason des 2-Oxy-4-methoxybenzaldehyds*,  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 148°. Existiert auch in einer roten Modifikation. — *N-Methyl-p-nitrophenylhydrason des Furfurols*,  $C_{11}H_{11}O_3N_3$ , aus A. orangegelbe Tafeln, F. 171°. — *N-Methyl-p-nitrophenylhydrason des Pyrrolaldehyds*,  $C_{11}H_{11}O_3N_4$ , aus A. lebhaft rote Nadeln, F. 177°, fast unl. in W. — *N-Methyl-p-nitrophenylhydrason des Acetons*,  $C_{10}H_{11}O_3N_3$ , aus PAe. seidige gelbe Nadeln, F. 54°, durchweg swl. — *N-Methyl-p-nitrophenylhydrason des Cyclohexanons*, aus A. gelbe Krystalle, F. 186°. — *Mono-N-methyl-p-nitrophenylhydrason des Diacetyls*,  $C_{11}H_{11}O_3N_3$ , aus Aceton gelbbraune Nadeln, F. 154°, unl. in W., A., Ä., l. in w. Bzl., Eg., Aceton. — *Mono-N-methyl-p-nitrophenylhydrason des Acetylacetons*,  $C_{13}H_{15}O_3N_3$ , orangefarbige Nadeln, F. 128°, unl. in W., sonst mehr oder weniger ll. — *Mono-N-methyl-p-nitrophenylhydrason des Acetonylacetons*,  $C_{13}H_{17}O_3N_3$ , gelbliche Nadeln, F. 130°, l. in A. u. Lg. — *N-Äthyl-p-nitrophenylhydrason des Benzaldehyds*,  $C_{13}H_{15}O_3N_3$ , aus A. gelbe Krystalle, F. 134°. — *s. N-Äthyl-p-nitrophenylhydrasin*,  $C_8H_{11}O_2N_3$ , aus PAe. gelbe Blättchen, F. 74°. Red. Fehling u. ammoniakal. Ag-Lsg. — *N-Äthyl-p-nitrophenylhydrason des p-Nitrobenzaldehyds*,  $C_{13}H_{13}O_3N_4$ , aus Eg. gelbe Nadeln, F. 267°. — *N-Benzyl-p-nitrophenylhydrason des Benzaldehyds*,  $C_{19}H_{17}O_2N_3$ , aus A. gelbe Blättchen, F. 158°. — *as. N-Benzyl-p-nitrophenylhydrasin*,  $C_{13}H_{15}O_2N_3$ , entsteht nur langsam bei der Hydrolyse des Hydrazons mit konz. HCl. Aus Bzn. gelbe Nadelchen, F. 121°. Red. Fehling u. ammoniakal. Ag-Lsg. (Gazz. chim. ital. 54. 72—78. Bologna, Univ.)

OHLE.

Nellie Wolff, *Furfuryliden- und Furfuryloerbindungen des Camphers und einiger Cyclohexanone*. Zusammenfassende Darst. früher veröffentlichter Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1357. 1404. 174. 1469. 177. 197; C. 1921. III. 828. 1200. 1922. III. 1225. 1923. III. 849.) Nachzutragen sind: *Benzoylfuryl- $\alpha$ -methylcyclohexanonmethan*,  $C_{19}H_{21}O_3$ , Kp.<sub>14</sub> 213° (nicht ganz rein). — *Monofurylcyclohexanon*,  $C_{11}H_{14}O_2$ , Kp.<sub>17</sub> 136°, sl. in den meisten organ. Lösungsm. — *Difurylcyclohexanon*,  $C_{16}H_{18}O_3$ , Blättchen (aus PAe.), F. 53°, Kp.<sub>30</sub> zwischen 180 u. 200°. — *Monofural- $\beta$ -methylcyclohexanon*,  $C_{12}H_{14}O_2$ , gelbliche Krystalle (aus Ä.), F. 43°, sl. — *Difural- $\beta$ -methylcyclohexanon*,  $C_{17}H_{18}O_3$ , intensiv gelbe Krystalle (aus PAe.), F. 68°, l. in Ä., A., Bzl. u. Toluol, wl. in k. PAe. — *Monofuryl- $\beta$ -methylcyclohexanon*,  $C_{13}H_{16}O_2$ , gelbliches Öl, Kp.<sub>17</sub> 142—143°. — *Difuryl- $\beta$ -methylcyclohexanon*,  $C_{17}H_{18}O_3$ , gelbe Fl., Kp.<sub>16</sub> 196—200°. — Die opt. Konstanten aller untersuchten Verb. sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ann. de Chimie [9] 20. 82—130. 1923.)

SPIEGEL.

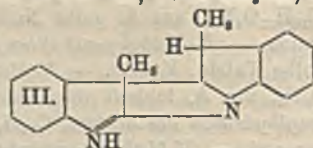
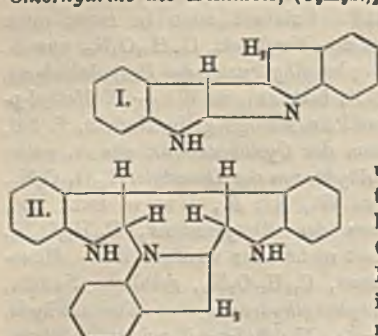
Antonio Pieroni, *Über die Polypyrrrole*. (Vgl. PIERONI u. MAGGI, S. 1925.) Bei der Einw. von Jodmagnesiumpyrrol (I) (1 Mol.) auf Bernsteinsäureester (1 Mol.) in Ä. entsteht  $\alpha$ -Pyrrol- $\gamma$ -ketobuttersäureäthylester,  $C_{10}H_{15}O_3N$ , aus Lg. Nadeln, F. 70°. — Daraus mit der berechneten Menge sd. KOH  $\alpha$ -Pyrrol- $\gamma$ -ketobuttersäure,  $C_8H_9O_3N$ , aus Bzl. Nadeln, F. 140°. — Aus ihrem Äthyl-



ester u. I.  $\alpha$ -Dipyrrylsuccinyl,  $C_{11}H_{13}O_2N_2$ , aus A. silbrige Nadeln, F. 236°, fast unl. in Ä., l. in Eg. — Daraus mit  $NH_4$ -Acetat in Eg. ein *Pyrrolschwarz*,  $[C_{12}H_9O_2N_2]_x$ , durchweg unl., das augenscheinlich das Element II. enthält. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 175—79. 1923. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

OHLE.

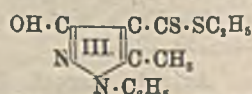
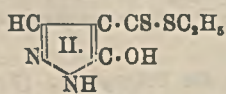
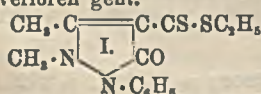
**Bernardo Oddo und G. B. Crippa, Über Diskatol.** (Vgl. Gazz. chim. ital. 43. I. 385; C. 1913. I. 2037.) Bei der Behandlung von Skatol in Ä. mit HCl-Gas fällt zunächst ein orangegelber Nd. aus, der sich allmählich wieder auflöst, wobei die Lsg. eine amethystrote Farbe annimmt. Dann scheiden sich Krystallnadeln des *Chlorhydrats des Diskatols*,  $(C_8H_8N)_2 \cdot HCl$ , vom F. 173° ab, ll. in  $CH_3OH$ , l. in A.,



unl. in Ä., Bzn., PAe. Ausbeute fast quantitativ. Aus der alkoh. Lsg. desselben mit der berechneten Menge 0,1-n. NaOH *Diskatol*,  $C_{15}H_{18}N_2$ , geruchlose Nadeln, F. 130°, ll. in Ä., Bzl.,  $CH_3OH$ , Bzn., Eg., wl. in k. A. Erleidet im Gegensatz zum Diindol keine weitere Polymerisation zu einem trimeren Indol. — *Pikrat*,  $C_{15}H_{18}N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ , orangefarbenes Pulver vom F. 170°, ll. in  $CH_3OH$ , l. in A., Bzl., wl. in Ä., Lg., unl. in PAe. — *Oxalat*,  $(C_{15}H_{18}N_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$ , Nadeln, F. 180°, l. in  $CH_3OH$ , A., Bzl., wl. in Lg., swl. in Ä. — Da  $\alpha$ -Methylindol nicht fähig zur Polymerisation ist, erteilen Vf. dem Diindol Formel I., dem Triindol II. u. dem Diskatol III. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 31–34. Pavia, Univ.)

OHLE.

**Erich Benary und August Schmidt, Über einige Carbitio- und Thioisäurederivate von Pyrazolonen.** Bei der Einw. von  $ClCO_2C_6H_5$  u.  $AlCl_3$  auf *Antipyrin* in  $CS_2$  wurde ein S-haltiges Prod. erhalten, dessen B. dem vorhergehenden Zerfall des  $ClCO_2C_6H_5$  in  $CO_2$  u.  $C_6H_5Cl$  zugeschrieben werden muß, da es auch mit  $C_2H_5Br$  entsteht:  $C_{11}H_{13}ON_2 + C_6H_5Br + CS_2 = C_{14}H_{16}ON_2S_2 + HBr$ . Vf. erteilen ihm Formel I. mit besetzter Stellung 4, da es nicht mehr die Nitrosork. des Antipyrins zeigt. Die orangegelbe Farbe wird auf das Chromophor C:S zurückgeführt. Auch einfachere Derivv. des 5-Pyrazolons u. dieses selbst sowie 3-Pyrazolone sind der Rk. zugänglich, doch kommt den erhaltenen Verb. wegen der Färbungen mit  $FeCl_3$  die Enolforn (vgl. II. u. III.) zu. *Thiopyrin* reagiert ungünstig, 3-Methyl-5-chlorpyrazol überhaupt nicht. — Bei der Verseifung der neuen Verb., die noch den bas. Charakter der Pyrazolone zeigen, wird ein S durch O ersetzt unter wahrscheinlicher B. von *Thioisäuren* mit der Gruppe  $CO \cdot SH$ , da die intensive Färbung dabei verloren geht.



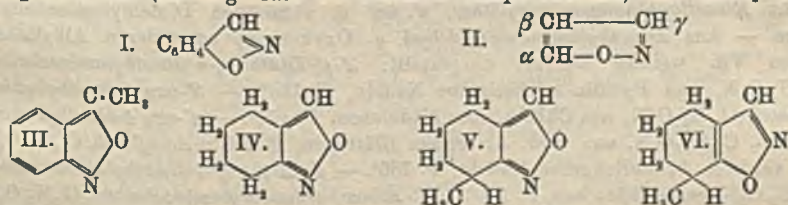
**Versuche.** 1-*Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-carbitioisäureäthylester*,  $C_{14}H_{16}ON_2S_2$  (I.). Orangefarbene Blätter aus A., Prismen aus Aceton, F. 178,5–179°, xl. außer in Ä., W., Alkali. Gibt mit Br in Chlf. oder Eg. einen roten, zersetzlichen Nd. — 1-*Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-thioisäure*,  $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ . Aus I. mit sd. alkoh. KOH über das kristallisierte K-Salz. Schwefelgelbe Nadeln aus A., F. 81–82°. Mit alkoh.  $FeCl_3$  schwarzbraun. Ag-Salz, voluminös, unl. *Methylester*,  $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ . Nadeln aus W. mit 1½ Mol. Krystallwasser, F. lufttrocken 95°, wasserfrei 113–114°, meist ll., unl. in Ä. Keine  $FeCl_3$ -Rk. — 1-*Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbitioisäureäthylester*,  $C_{11}H_{14}ON_2S_2$ . Aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon unter Verwendung von  $ClCO_2C_6H_5$ . Grünliche Prismen aus A., F. 81–82°, ll. Mit alkoh.  $FeCl_3$  schwarz. — 3-*Methyl-5-pyrazolon-4-carbitioisäureäthylester*,



$C_8H_{10}ON_2S_2$ . Aus 3-Methyl-5-pyrazolon (dessen Nitrosoverb. F. 220—221°, nicht 194°) mit  $C_2H_5Br$ . Ausbeute höchstens 40%. Orangefarbene Prismen aus A., Nadeln aus Lg., F. 186°, meist zl., wl. in Ä., unl. in W., l. in Alkali, aus h. starker HCl krystallisierbar. Mit alkoh.  $FeCl_3$  grünschwarz. Mit Br in Eg. roter Nd. Wird von sd. 16%ig. wss. Alkali unter Rückbildung des Pyrazolons zers. Stumpft man jedoch nach dem Verseifen bis zu schwach alkal. Rk. ab u. behandelt nun mit  $(CH_3)_2SO_4$ , so bildet sich 1,2,3- bzw. 1,3,5-Trimethyl-5-pyrazolon-4-thiosäuremethyl-ester,  $C_8H_{12}O_2N_2S$ . Nadelchen aus W., F. 115,5°, ll. in A., Chlf., wl. in Ä., Bzl., unl. in k. W. Keine  $FeCl_3$ -Rk. — 5-Pyrazolon-4-carbitiosäureäthylester,  $C_8H_8ON_2S_2$  (II). Aus 5-Pyrazolon. Rotbraune Prismen aus A., F. 184—185°, ll. in Soda u. HCl. Mit alkoh.  $FeCl_3$  grünschwarz. — 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon-4-carbitiosäure-äthylester,  $C_{11}H_{14}ON_2S_2$  (III). Aus 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon. Orangefelbe Blättchen aus A., F. 114°, ll. außer in Ä. Mit alkoh.  $FeCl_3$  dunkelrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 517—22.)

LINDENBAUM.

K. v. Auwers, *Über Indoxazene und Isoxazole*. Vf. untersucht, ob das von CONDUCHE (Ann. de Chimie [8] 13. 46; C. 1908. I. 949) aus Salicylaldehydcarbamidoxim,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot CO \cdot NH_2$ , mit Alkali erhaltene Indoxazen (Indoxazol) die angemessene Konst. I. hat. Da die Verb. danach ein  $\alpha, \beta$ -Benzisoxazol (vgl. II) ist, hat Vf. zum Vergleich eine Reihe von Isoxazolen spektroskop. untersucht. Es ergibt sich, daß der Isoxazolring die auch anderen Heterofünfringen eigenen opt. Depressionen in besonders ausgeprägtem Maße zeigt. Entsprechend kräftig ist die Wrkg. von Substituenten. Aus dem spektrochem. Befund darf man schließen, daß die Verb. von CONDUCHE tatsächlich das Indoxazen ist. Zum Vergleich wurde auch das C-Phenylindoxazen untersucht. Die schon bekannte geringe Neigung zur B. von C-Alkylindoxazenen zeigte sich auch darin, daß o-Aminoacetophenonoxim (im Gegensatz zu o-Aminobenzophenonoxim) mit  $HNO_3$  nicht



	Kp.	D. <sup>20</sup> .	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	EΣ <sub>α</sub>	EΣ <sub>β-α</sub>
Indoxazen (I.) . . . . .	83—85° (11')	1,170	1,563	-0,18	+19°/o
Isoxazol (II.) . . . . .	95°	1,078	1,428	-1,87	-28 „
α-Methylisoxazol . . . . .	122°	1,023	1,439	-1,27	-20 „
γ-Methylisoxazol . . . . .	118°	1,022	1,435	-1,46	-21 „
α,γ-Dimethylisoxazol . . . . .	143°	0,983	1,442	-0,93	-13 „
Trimethylisoxazol . . . . .	111° (75'')	0,981	1,452	-1,03	-10 „
β,γ-Tetrahydrobenzisoxazol (IV.) . . . . .	93° (15'')	1,095	1,498	-0,93	-12 „
1-Methyl-β,γ-tetrahydrobenzisoxazol (V.) . . . . .	97° (16'')	1,059	1,491	-0,90	-10 „
1-Methyl-α,β-tetrahydrobenzisoxazol (VI.) . . . . .	101° (18'')	1,062	1,492	-0,93	-9 „
Salicylnitril . . . . .		1,105	1,544 <sup>2)</sup>	+1,39	+55 „
Salicylnitrilmethyläther . . . . .	146° (20'')	1,107	1,548	+0,88	+48 „
o-Anisaldoximethyläther . . . . .	235°	1,092	1,554	+1,23	+74 „
C-Phenylindoxazen (analog I.) . . . . .	181° (13'')	1,124 <sup>2)</sup>	1,593 <sup>2)</sup>	+0,71	+37 „
C-Methylantranil (III.) . . . . .	121° (17'')	1,134	1,576		

<sup>1)</sup> D.<sup>20</sup>/<sub>4</sub> u. n<sub>D</sub><sup>20</sup>/<sub>6</sub>. <sup>2)</sup> D.<sup>20</sup>/<sub>4</sub> u. n<sub>D</sub><sup>20</sup>/<sub>6</sub>.

C-Methylindoxazen, sondern *C-Methylantranil* (III.) liefert. Über die ebenfalls spektrochem. untersuchten *Tetrahydrobenzisoxazole* (IV—VI.) soll später berichtet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 461—67. Marburg, Univ.) POSNER.

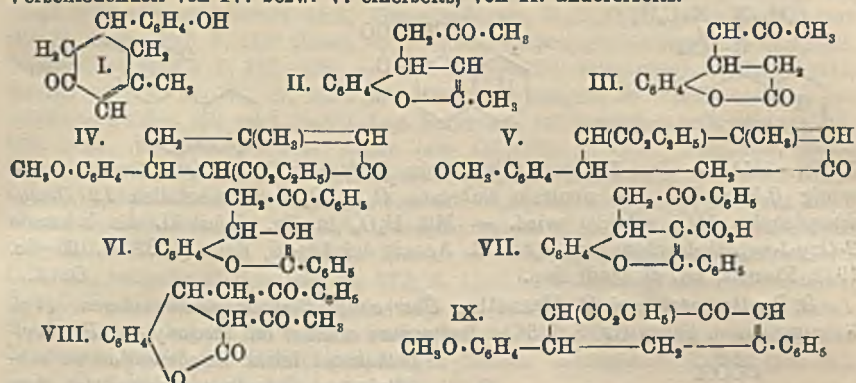
G. Brunl und Tullio G. Levi, *Reaktionen einiger substituierter Guanidine mit Schaeffel*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. I. 5; C. 1923. III. 1642. Beim Erhitzen von 2 Teilen *Diphenylguanidin* mit 1 Teil 8 im Rohr auf 260—270° entsteht ein Harz, dem mit sd. 10°/sig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. beträchtliche Mengen von *Mercaptobenzothiazol* (I) vom F. 169—174° entzogen werden. — Kocht man 50 Teile *Diphenylguanidin* mit 25 Teilen 8 in 100 Teilen Anilin, so erhält man *Anilino-benzothiazol* (II) aus Aceton mit W., F. 157°. — Pikrat, F. 222°, Acetylderiv., F. 162 bis 163°. — Ob daneben noch I in geringer Menge entsteht, wurde nicht geprüft. Dagegen ließ sich in dem nach dem 1. Verf. gewonnenen Harz die Ggw. von II nachweisen. — *Monophenyl-* u. s. *Triphenylguanidin* liefern nach dem 1. Verf. ebenfalls I, das letztere nur in spärlicher Ausbeute. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 313—16. Mailand, Lab. d. Società Ital. Pirelli.) OHLE.

Heinrich Nägell und J. Tambor, *Synthese des 7-Äthoxy-4'-dimethylaminoflavons*. Zur Synthese des Körpers wird zunächst ein 4'-Dimethylaminoderivat dargestellt, das 2'-Oxy-4'-äthoxy-4-dimethylaminochalkon, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus Dimethylaminobenzaldehyd u. Resacetophenonmonoäthyläther (in A. mit KOH), als K-Salz (seidenglänzende Nadeln). Rote Nadeln, F. 149°, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe. Lsgg. in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> u. Pyridin fluoreszieren grün. — *Acetylverb.* C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N = (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 aus A. gelbe Nadeln F. 88°. Bromierung dieses Acetylderiv. in CCl<sub>4</sub> mit Pyridindibromid führte über das Dibromid zum 7-Äthoxy-4'-dimethylaminoflavin, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, aus Aceton orangefarbene Nadeln F. 183°, Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit schwach grüner Fluoreszenz in organ. Lösungsm. grüne Fluoreszenz. Kochen mit Na-Alkoholat ergibt *Resacetophenonmonoäthyläther*, F. 48° u. vermutlich Dimethylaminobenzoesäure. — Aus *Dimethylaminobenzaldehyd* u. Oxyketonen oder deren Alkyläthern haben Vf. weitere Deriv. dargestellt: 2'-4'-Diäthoxy-4-dimethylaminochalkon, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, aus Pyridin-A. hellgelbe Nadeln, F. 128°. — 2'-oxy-4-dimethylaminochalkon, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus Chlf.-A. rote Nadelchen, F. 176°. — 4'-oxy-4-dimethylaminochalkon, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, aus verd. A. orange Blättchen, F. 205°; *Acetylverb.* C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, aus verd. A. bräunlichgelbe Nadeln, F. 136°. — 4'-Methoxy-4-dimethylaminochalkon, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Blättchen, F. 126°. — 4'-Äthoxy-4-dimethylaminochalkon, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, orange Blättchen, F. 113°. — 2',3'-Dimethoxy-4-dimethylaminochalkon, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, braune Nadeln, F. 80°, gelb l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 2'-Methoxy-4-dimethylaminonaphthochalkon, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Blättchen, F. 101°, rot l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Helv. chim. Acta 7. 333—36. Bern, Inst. f. organ. Chemie.) JUSTH.

Thomas Alfred Forster und Isidor Morris Heilbron, *Die Einwirkung von Acetessigester auf o-Oxystyrylketone*. Die Rk. (vgl. VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2053. KNOEVENAGEL u. SPEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 395; C. 1902. I. 569) wurde auf α,β-ungesättigte Ketone mit einem o-OH im Styrylrest ausgedehnt. Wenn in erster Phase eine einfache Addition von Acetessigester an die Doppelbindung eintritt, könnte man ein Cyclohexenon (I.) oder ein Benzo-γ-pyranderiv. (II.) u. ein Dibydrocumarin (III.) aus 2-Oxystyrylmethylketon erwarten. Bei Ausführung der Kondensation in Ggw. von alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa oder wss. NaOH entstand eine Verb. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (Abspaltung von H<sub>2</sub>O u. CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Die Unlöslichkeit in wss. NaOH u. Fehlen roter Rk. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vgl. BOESCHE, LIEBIGS Ann. 375. 145; C. 1910. II. 1055) spricht für Konst. II. Entsprechende Verbb. wurden aus 3,4- u. 5-Methoxy-2-oxystyrylmethylketonen erhalten, während 2-Methoxystyrylmethylketon eine Verb. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> liefert, die nur als ein Cyclohexenon (IV. oder V.) aufgefaßt werden kann. Um die Existenzmöglichkeit von γ-Pyranen des Typus II. zu erweisen, wurde



2-Oxystyrylphenylketon mit Benzoylessigester kondensiert, wobei 2 Verb. vom F. 130 u. 156° entstanden, die erste von Zus.  $C_{23}H_{18}O_2$  u. Eigenschaften, die auf analogen Verlauf wie beim 2-Oxystyrylmethylketon schließen lassen, also sicher von Konst. VI., die zweite die entsprechende Carbonsäure (VII.). Mit 2-Oxystyrylphenylketon u. Acetessigester entstand ein Dihydrocumarinderiv. (VIII.), dagegen aus dem 2-Methoxystyrylphenylketon u. Acetessigester in Ggw. von 10% ig. NaOH-Lsg. ein Cyclohexenderiv. (IX.). Spektrograph. Unterss. bestätigen die konstitutionelle Verschiedenheit von IV. bezw. V. einerseits, von II. andererseits.

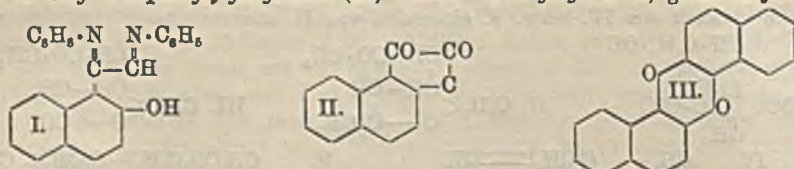


Versuchsteil. 2-Acetyl-2-methyl- $\gamma$ -pyran,  $C_{18}H_{14}O_2$  (II.), farblose Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 134–135°, ll. in den üblichen organ. Lösungsm. Phenylhydraron,  $C_{10}H_9ON_2$ , farblose Nadeln (aus absol. A.), F. 200°. — 3-o-Methoxyphenyl-5-methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-1-on-2- (oder 4-) carbonsäureäthylester,  $C_{17}H_{10}O_4$  (IV. oder V.) blaßgelbe Nadeln (aus Lg.), F. 139°, äußerst ll. in organ. Lösungsm., gibt mit konz.  $H_2SO_4$  glänzendrote Färbung. — 4-Phenacyl-2-phenyl- $\gamma$ -pyran,  $C_{23}H_{18}O_2$  (VI.), farblose Krystalle (aus Lg.), F. 130°, sl. in den meisten organ. Mitteln, unl. in Alkali. — 4-Phenacyl-2-phenyl- $\gamma$ -pyran-3-carbonsäure,  $C_{24}H_{18}O_4$  (VII.), Prismen (aus A.), F. 157°, ll. in A. u. Bzl., fast unl. in PAe. — 3-Acetyl-4-phenacyldihydrocumarin,  $C_{19}H_{16}O_4$  (VIII.), farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 175°, mäßig l. in organ. Lösungsm., unl. in NaOH, ohne Färbung durch  $H_2SO_4$ . Daneben entstand eine nicht näher untersuchte Verb. mit 78,8% C u. 4,4% H, Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 214°, wl. in h. NaOH-Lsg., ohne Färbung mit  $H_2SO_4$ . — 2-Methoxystyrylphenylketon,  $C_{18}H_{14}O_2$ , aus der Oxyverb. mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. NaOH in Aceton, Nadeln (aus Ä. + PAe.), F. 60°. — 5-Phenyl-3-o-methoxyphenyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-1-on-2-carbonsäureäthylester,  $C_{23}H_{18}O_4$  (IX.), Prismen (aus Heptan), F. 95°, sl. in den meisten organ. Mitteln, mit  $H_2SO_4$  tiefrot. — 6-Methoxy-4-acetyl-2-methyl- $\gamma$ -pyran,  $C_{14}H_{16}O_3$ , aus 5-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon, federartige Nadeln (aus PAe.), F. 119°. — 7-Methoxy-4-acetyl-2-methyl- $\gamma$ -pyran, aus 4-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon, Krystalle (aus Lg.), F. 149°. — 8-Methoxy-4-acetyl-2-methyl- $\gamma$ -pyran, aus 3-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon (?), Nadeln (aus A.), F. 168°, mit konz.  $H_2SO_4$  blaßgelb. Phenylhydraron,  $C_{10}H_9ON_2$ , farblose Krystalle (aus A.), F. 186°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 340–47. Liverpool, Univ.)

SPIEGEL.

Marlo Passerini, Die Wirkung des Phenylisonitrils auf  $\beta$ -Naphthol. (Vgl. Gazz. chim. ital. 53. 410; C. 1923. III. 1155.) Während die Rk. zwischen Ketonen u. Phenylisonitril in Ggw. von organ. Säuren zu Verb. vom Typus  $B_2C(\text{OCOR}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NR} \cdot \text{R}_2\text{H}_2$  führt u. die zwischen Aldehydhydraten u. Phenylisonitril zu  $\alpha$ -Oxysäureaniliden, verläuft die Umsetzung zwischen  $\beta$ -Naphthol u. Phenylisonitril in sd. A. ganz abweichend. Es entsteht die Verb.  $C_{24}H_{18}ON_2$  (wahrscheinlich Formel I),

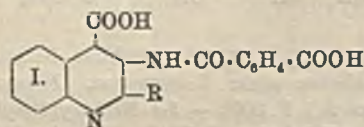
lange seidige Nadeln, F. 169—170°, mattrosa, färbt sich bei langem Kochen der alkoh. Lsg. rot. Gibt ein Benzoylderiv. I wäre also als das *Dianilid des 2-Oxy-1-naphthylglyoxals* zu betrachten. Die Umwandlung in das Glyoxal selbst gelang bisher nicht. Dagegen konnte das *Diphenylhydrason* desselben gewonnen werden; gelbe Krystalle, F. 240°. — Mit sd. alkoh. KOH geht I. in das Na-Salz einer Säure  $C_{18}H_{10}O_4$  über, das beim Ansäuern das Lacton  $C_{17}H_{10}O_3$ , augenscheinlich das *Lacton der 2-Oxy-1-naphthylglyoxylsäure* (II.) bildet. *Phenylhydrason*, gelbe Krystalle,



F. 224—225°. — Das Lacton spaltet beim Erhitzen  $CO_2$  u.  $CO$  ab, wobei neben wenig  $\beta$ -Naphthol eine neutrale Substanz  $C_{10}H_{12}O_3$ , wahrscheinlich *1,2-Dioxydinaphthylen* (III.) gebildet wird. — Mit  $H_2O_2$  in Eg. liefert II. die bekannte *2-Oxy-1-naphthylcarbonsäure*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 165—68. 1923. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

OHLE.

S. Berlingozzi und C. Marzella, *Über einige Chinolin- $\gamma$ -carbonsäuren*. (Vgl. BARGELLINI u. SETTIMI, S. 1934.) *Isatinsäure* erleidet mit *Acetonyl-* u. *Phenacyl-*



*phthalimid* leicht Kondensation zu substituierten Chinolin- $\gamma$ -carbonsäuren vom Typus I, die sich zu den entsprechenden  $\beta$ -Aminochinolin- $\gamma$ -carbonsäuren verseifen lassen. Diese gehen beim Erhitzen über

ihren F. unter  $CO_2$ -Entw. in  $\beta$ -Aminochinoline über. —  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carboxyquinolin- $\beta$ -phthalaminsäure,  $C_{15}H_{14}O_6N_2$ , aus W. Nadelchen, F. 267—268° (Zers.), swl. in A. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -aminochinolin- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{15}H_{14}O_5N_2$ , aus A. citronengelbe Prismen, F. 232—233° (Zers.), wl. in W., fast unl. in Ä.; fluoresciert in saurer Lsg. *Acetylderiv.*,  $C_{15}H_{13}O_5N_2$ , F. 272—273°, wl. in A., fast unl. in W. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxychinolin- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{11}H_8O_5N$ , aus der Aminoverb. mit  $HNO_3$ ; aus A. hellgelbe Kryställchen, F. 229—230° (Zers.). Die alkoh. Lsg. fluoresciert u. gibt mit  $FeCl_3$  Rotfärbung. —  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -carboxyquinolin- $\beta$ -phthalaminsäure,  $C_{24}H_{17}O_6N_2$ , strohgelbe, glänzende Schüppchen, F. ca. 260° (Zers.), wl. in A., unl. in W. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -aminochinolin- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{18}H_{13}O_5N_2$ , hellgelbe Nadelchen u. prismat. Plättchen, F. 226°, l. in A., wl. in W., fast unl. in Ä. — *Acetylderiv.*,  $C_{18}H_{12}O_5N_2$ , Schüppchen, F. 257—258°, wl. in A., swl. in W. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxychinolin- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{16}H_{13}O_5N$ , citronengelbes Pulver, F. 206—207°, l. in sd. A., swl. in W., Verb. wie das der entsprechenden Methylverb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 32. II. 403—6. 1923. Neapel, Univ.)

OHLE.

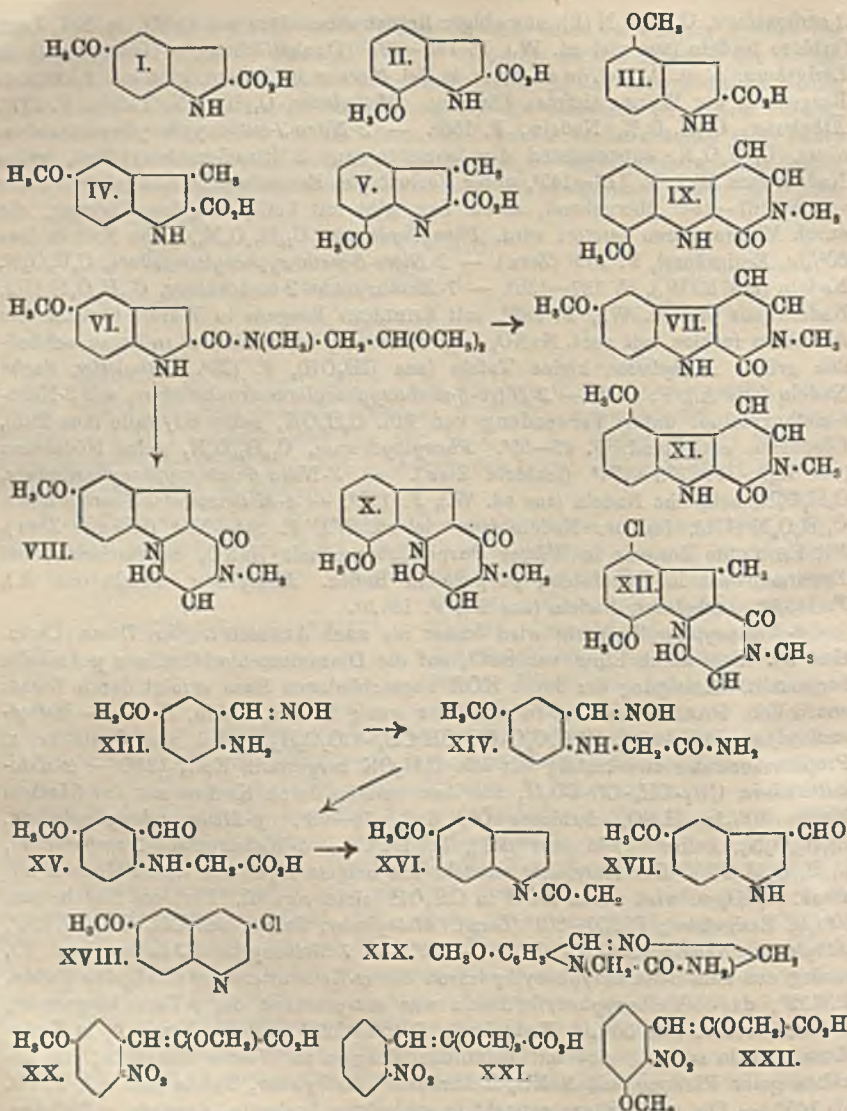
Kenneth Guy Blaikie und William Henry Perkin jun., *Die Methoxyindole und ihre Derivate*. *2-Nitro-5-oxytoluol*, aus m-Kresol mit  $HNO_3$  in Eg., von der 4-Nitroverb. durch deren Dest. mit Wasserdampf befreit, farblose Nadeln (aus viel sd. W.), F. 128°. — *2-Nitro-5-methoxytoluol*, aus dem vorigen mit  $(CH_3)_2SO_4$  in alkoh.  $CH_3ONa$ -Lsg., farblose Nadeln (aus PAe.), F. 55°. — *2-Nitro-5-methoxyphenylbrenstraubensäure*, aus dem vorigen u. Oxalester in absol. Ä. in Ggw. von  $C_2H_5ONa$ , Verseifung des entstandenen Esters, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 128°. *Phenylhydrason*,  $C_{16}H_{15}O_5N_2$ , gelbe Prismen (aus Essigsäure), F. 151—152° (Zers.). — *2-Nitro-5-methoxyphenylessigsäure*,  $C_9H_7O_5N$ , aus der vorigen in  $NaOH$  mit  $H_2O_2$ , fast farblose Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure), F. 176°. — *5-Methoxyindol-*



*2-carbonsäure*,  $C_{10}H_9O_3N$  (I), aus obiger Brenztraubensäure mit  $FeSO_4$  in  $NH_3$ -Lsg., farblose Nadeln (aus viel sd. W.), F. 196—197° (Dunkelfärbung u. Gasentw.), ll. in Essigsäure, A. u. Ä., wl. in sd. W. u. k. Bzl. (daraus in Tafeln), gibt mit EHRICH'S Reagens in der Wärme tiefrosa Färbung. *Methylester*,  $C_{11}H_{11}O_3N$ , Tafeln, F. 177°. *Äthylester*,  $C_{13}H_{13}O_3N$ , Nadeln, F. 156°. — *2-Nitro-3-methoxyphenylbrenztraubensäure*,  $C_{14}H_9O_5N$ , entsprechend der isomeren aus 2-Nitro-3-methoxytoluol, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 118—145°, unter Verlust von Essigsäure in blaßgelbes Pulver von F. 161—162° übergehend, alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  tiefgrüne Färbung, die durch Mineralsäuren zerstört wird. *Phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{11}O_5N_2$ , gelbe Nadeln (aus 60%ig. Essigsäure), F. 159° (Zers.). — *2-Nitro-3-methoxyphenylessigsäure*,  $C_9H_7O_5N$ , Nadeln (aus h. W.), F. 137—138°. — *7-Methoxyindol-2-carbonsäure*,  $C_{10}H_7O_3N$  (II), Nadeln (aus viel sd. W.), F. 182°, mit EHRICH'S Reagens in Wärme blaßlila, bei Abkühlen farblos, mit verd.  $NaNO_2$ -Lsg. hellbraun, bei Erwärmen rotbraun, schließlich grün. *Methylester*, kleine Tafeln (aus  $CH_3OH$ ), F. 120°. *Äthylester*, flache Nadeln (aus A.), F. 114°. — *2-Nitro-6-methoxyphenylbrenztraubensäure*, aus 2-Nitro-6-methoxytoluol unter Verwendung von äth.  $C_2H_5OK$ , gelbe Krystalle (aus Bal.), Lösungsm. enthaltend, F. 47—55°. *Phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{11}O_5N_2$ , gelbe Nadelchen (aus Eg.), F. 173—174° (lebhaft Zers.). — *2-Nitro-6-methoxyphenylessigsäure*,  $C_9H_7O_5N$ , hellgelbe Nadeln (aus sd. W.), F. 172°. — *4-Methoxyindol-2-carbonsäure*,  $C_{10}H_7O_3N$  (III), farblose Nadeln (aus viel sd. W.), F. 234—235° (lebhaft Zers.). Mit EHRICH'S Reagens in Wärme Purpurfärbung, mit  $NaNO_2$  malvenfarbig, bei Erwärmen rot in Durchsicht, purpurn in Reflex. *Methylester*, Tafeln (aus A.), F. 143,5°. *Äthylester*, Nadeln (aus A.), F. 161,5°.

*p-Methoxyphenylhydrazin* wird besser als nach ALTSCHUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1849) durch Einw. von  $SnCl_4$  auf die Diazoniumchloridlsg. aus *p*-Anisidin hergestellt. Reinigung der durch  $KOH$  abgeschiedenen Base erfolgt durch Zusatz von 3 Voll. Pae. zu der Lsg. in möglichst wenig h. Bzl. Tafeln, F. 65°. — *Methyl-oxalelessigsäureäthylester*,  $C_8H_9O_5C \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ , wird aus Oxalester u. Propionsäureester zweckmäßig mit äth.  $C_2H_5OK$  hergestellt, Kp.<sub>10</sub> 127°. —  *$\alpha$ -Ketobuttersäure*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ , aus dem vorigen durch Kochen mit der 5fachen Menge 10%ig.  $H_2SO_4$ , farbloses Öl, Kp.<sub>30</sub> 76—78°. *p-Methoxyphenylhydrazon*,  $C_{11}H_{14}O_3N_2$ , gelbe Tafeln (aus Bzl.), F. 105°. — *5-Methoxyskatol-2-carbonsäure*,  $C_{11}H_{11}O_3N$  (IV). Der Äthylester entsteht aus obigem Hydrazon durch Kochen mit alkoh.  $H_2SO_4$  u. wird durch  $KOH$  in  $CH_3OH$  leicht verseift. Farblose Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure), F. 200—201° (Zers.). *Methylester*, Tafeln (aus  $CH_3 \cdot OH$ ), F. 156°. *Äthylester*, Nadeln (aus A.), F. 151—152°. — *7-Methoxyskatol-2-carbonsäure* (V), analog aus dem *o*-Methoxyphenylhydrazon der  $\alpha$ -Ketobuttersäure (blaßgelbe Tafeln, F. 112°; das *o*-Methoxyphenylhydrazin war entsprechend der *p*-Verb. hergestellt), farblose Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure), F. 222—223° (lebhaft Zers.), ll. in Essigsäure, swl. in sd. W., gibt mit EHRICH'S Reagens in Wärme blaugrüne, bei Erkalten gelbe Färbung, mit  $NaNO_2$  hellbraune. *Methylester*, Tafeln (aus A.), F. 144 bis 145°. — Die vorst. Säure entsteht in schlechter Ausbeute, daneben *o-Methoxyphenylhydrazon des  $\alpha$ -Ketobuttersäureäthylesters*,  $C_{11}H_{11}O_3N_2$ , gelbe Prismen (aus  $CH_3 \cdot OH$ ), F. 59—60°.

*5-Methoxyindol-2-carboxydimethylacetalalylmethylamid*,  $C_{15}H_{19}O_3N_2$  (VI). I. wurde durch  $CH_3 \cdot COCl$  in Ggw. von  $PCl_5$  in sein Chlorid übergeführt, dieses nach Abdest. des  $CH_3 \cdot COCl$  unter vermindertem Druck bei 40° mit Methylamino-dimethylacetal in Chlf. umgesetzt. Farblose Tafeln (aus  $CH_3 \cdot OH$ , worin es k. zwl. ist), F. 159°. Durch Erhitzen mit alkoh.  $HCl$  auf 40—45° entstehen daraus die beiden folgenden Verb. in ziemlich gleichen Mengen. — *10-Methoxy-3-keto-4-methyl-3,4-dihydro-4-carbolin*,  $C_{12}H_{15}O_3N_2$  (VII), farblose Nadeln (aus  $CH_3 \cdot OH$ ), F. 280°, mit deutlicher blauer, in alkoh. Lsg. lila Fluorescenz, swl. in A., gibt mit



EHRLICH'S Reagens u. mit Vanillin u. HCl in der Kälte keine Färbung. *Chlorhydrat* gelb, durch W. dissoziiert. — 10-Methoxy-5-keto-4-methyl-4,5-dihydroindol-diazin-1,4,  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  (VIII.), in  $CH_2OH$  leichter l., prismat. Nadeln, F. 243°, alkob. Lsg. fluoresciert ganz schwach blau, gibt mit EHRLICH'S Reagens bei Erwärmen grünblaue, bei Abkühlung blaßgelbe, bei Kochen grüne Färbung, durch eine Spur  $NaNO_2$  vertieft, mit Vanillin u. HCl in Wärme intensive Purpurfarbe. — 5-Methoxyindol-2-carboxyacetylamid,  $C_{16}H_{15}O_4N_2$ , aus dem Methoxyindolcarbonsäurechlorid u. Aminoacetal, farblose Prismen (aus  $CH_2.OH$ ), F. 151—152°, in EHRLICH'S Reagens mit Purpurfarbe l., bei Erwärmen intensiv blau, mit  $NaNO_2$  in Kälte grün, bei Erwärmen mehr blau; mit Vanillin u. HCl tiefrosa, bei Zusatz von



NaNO<sub>2</sub> u. Erwärmen blauviolett. — *10-Methoxy-5-keto-4,5-dihydroindoldiazin-1,4*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem vorigen bei Erwärmen mit alkob. HCl, Tafeln (aus Aceton), Sintern 265°, F. 280°, gibt farbloses Chlorhydrat u. verhält sich gegen EHRLICHS Reagens u. Vanillin + HCl sehr ähnlich dem obigen Diazin. — *5-Methoxyindol-2-carboxydimethylacetalyamid*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Methoxyindolcarbonsäurechlorid u. Aminodimethylacetal, Tafeln (aus CH<sub>3</sub>-OH), F. 154°, gibt mit alkob. HCl gleichfalls das vorst. Diazin. — *5-Methoxyindol-2-carboxyacetalylmethylamid*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, mit Methylaminoacetal, farblose Nadeln (aus CH<sub>3</sub>-OH), F. 127°, gibt mit alkob. HCl gleiche Mengen Carbolin u. Indoldiazin (vgl. oben). — *7-Methoxyindol-2-carboxydimethylacetalylmethylamid* wurde nur als Sirup erhalten, der mit alkob. HCl die folgenden beiden Verbb. im Verhältnis ca. 4 : 1 liefert. — *12-Methoxy-3-keto-4-methyl-3,4-dihydro-4-carbolin*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IX.), blaßgelbe Tafeln (aus CH<sub>3</sub>-OH), F. 250°, durch EHRLICHS Reagens u. Vanillin + HCl nicht gefärbt; *Chlorhydrat*, goldgelb, wl. in A. — *12-Methoxy-5-keto-4-methyl-4,5-dihydroindoldiazin-1,4*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (X.), Prismen (aus feuchtem Bzl.) mit Krystallwasser, F. wasserfrei 135°, ll. in A. (ebenso das Chlorhydrat), gibt mit EHRLICHS Reagens Grünfärbung, bei Erwärmen intensiver, durch NaNO<sub>2</sub> intensiv indigoblauf, mit Vanillin + HCl blaue Lsg., auf Zusatz von NaNO<sub>2</sub> grün, dann bei Erwärmen grünblau. — *4-Methoxyindol-2-carboxydimethylacetalylmethylamid*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln (aus verd. CH<sub>3</sub>-OH), F. 112°, ll. in den meisten organ. Mitteln außer PAe., gibt mit Vanillin + HCl erst bei Erwärmen schwache Grünfärbung, zweifellos infolge B. des Indolasins. — *9-Methoxy-3-keto-4-methyl-3,4-dihydro-4-carbolin*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (XI.), Nadeln (aus CH<sub>3</sub>OH), F. 250°, gibt gelbes, wl. Chlorhydrat, keine Färbung mit EHRLICHS Reagens oder Vanillin + HCl. — Aus dem Reaktionsprod. von *7-Methoxyskatol-2-carbonsäurechlorid* (nicht isoliert) u. Methylaminodimethylacetal wurde durch alkob. HCl eine Verb. erhalten, die Vff. als *9-Chlor-12-methoxy-5-keto-4,7-dimethyl-4,5-dihydroindoldiazin* ansprechen, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (XII.?), farblose, gestreifte Nadeln (aus NH<sub>3</sub>-haltigem A.), F. 190°.

*5-Methoxyindol*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON, aus der 2-Carbonsäure durch Erhitzen auf 205 bis 210°, flache Nadeln (aus PAe.), F. 55°, Kp.<sub>17</sub> 176—178°, von schwach indolartigem Geruch, bei Aufbewahren allmählich dunkel u. von unangenehmem Geruch, wl. in h. W. Der Dampf gibt rotviolette Fichtenspanrk. Gesätt. wss. Lsg. gibt mit konz. HNO<sub>3</sub> u. NaNO<sub>2</sub> purpurfarbenen Nd., in verd. Lsg. Rosafärbung. EHRLICHS Reagens färbt rosa, bei Erwärmen tiefmagenta, auf Zusatz von NaNO<sub>2</sub> intensiver. *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, hellrote Nadeln (aus A.), F. 145°. — *1-Acetyl-5-methoxyindol*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N (XVI.), nach Dest. farblose, prismat. Nadeln (aus A.), F. 82°, Kp.<sub>15</sub> 210—211°, beständig. Diese Verb. wird auch durch Erhitzen von *4-Methoxy-2-aldehydophenylglycin* (vgl. unten) mit NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> u. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>O erhalten. — *Nitroderiv. des 1-Acetyl-5-methoxyindols*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, bei Nitrieren in Eg.: a) Hauptmenge, braune Nadeln (aus wenig h. Aceton), F. 149°, l. in A.; b) braune Tafeln (aus Eg.), F. 213—214°, unl. in A. Bei Verseifung liefern sie *Nitro-5-methoxyindole*, die zwar gleichen F. 144° haben, aber in Mischung starke Depression des F. zeigen, auch bei der Fichtenspanrk. u. gegenüber EHRLICHSchem Reagens abweichendes Verh. zeigen. — *5-Methoxyindol-3-aldehyd*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N (XVII.), entsteht neben 3-Chlor-6-methoxychinolin, das mit Wasserdampf abgetrieben wird, aus 5-Methoxyindol durch Chlf. u. KOH in A. Farblose Nadeln (aus h. W.), F. 178°, gibt bei Erwärmen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl eine rote, unl. Substanz, mit EHRLICHS Reagens Rosafärbung, die bei Abkühlen bleibt, durch NaNO<sub>2</sub> verschwindet. — *3-Chlor-6-methoxychinolin*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONCl (XVIII.), Nadeln (aus wenig A.), F. 73—74°, von anisolartigem Geruch, ll. in verd. Säuren ohne Fluorescenz. — *Oxim des 4-Methoxy-2-aldehydophenylglycinamids*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (XIV.), aus *5-Methoxy-2-aminobenzaloxim* (XIII., vgl. MAYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1110; C. 1912.

I. 1777) mit Chloracetamid in Ggw. von  $\text{CaCO}_3$ , gelbe Tafeln (aus A.), F. 196° (lebhaft Zers.), gibt mit  $\text{CH}_2\text{O}$  ein *Formylderiv.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$  (XIX.), hellgelbe Nadeln (aus h. W.), F. 223° (Zers.). — *Oxim des 4-Methoxy-2-aldehydophenylglycins*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus dem vorigen durch Kochen mit 2-n. NaOH, blaßgelbe Nadeln (aus h. W.), F. 178° (langsame Gasentw.). — *4-Methoxy-2-aldehydophenylglycin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  (XV.), aus dem vorigen durch Erhitzen mit gesätt.  $\text{SO}_2$ -Lsg., hellorange-farbene Prismen (aus 90%ig. A.), F. 183° (lebhaft Zers.), etwas l. in sd. W., gibt bei gelindem Erwärmen mit Schiffischem Reagens Rotfärbung. *Phenylhydrason*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ , gelbe Nadelchen (aus Eg.), F. 175—176°. — *7-Methoxyindol*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ , aus dessen 2-Carbonsäure bei 230—233°, farb- u. fast geruchloser Sirup, beim Aufbewahren dunkel u. von schwachem Indolgeruch, bei 0° nicht fest, Kp.<sub>11</sub> 159 bis 161°, Kp.<sub>17</sub> 157°, leichtflüchtig mit Wasserdampf, Fichtenspanrk. tiefmalvenfarbig, mit  $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2$  schmutziggroßer Nd. bezw. Rosafärbung, mit EHRLICHS Reagens in Kälte gelb, bei Erwärmen orangerot, durch  $\text{NaNO}_2$  tiefpurpurrot. *Pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_4$ , rote Nadeln (aus A.), F. 156°. — *7-Methoxyindol-3-aldehyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , farblose Nadeln (aus h. W.), F. 159—160°, durch verd. Mineralsäuren rote, unl. Substanz, durch SCHIFFS Reagens Rosafärbung. — *3-Chlor-8-methoxychinolin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONCl}$ , flache Nadeln (aus W. mit etwas A.), F. 84,5°, von angenehmem Geruch, ll. in verd. Säuren ohne Fluorescenz. — *4-Methoxyindol*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ , aus seiner 2-Carbonsäure bei 245—250°, farblose, flache Nadeln (aus PAe.), F. 69,5°, Kp.<sub>14</sub> 181—183°, Fichtenspanrk. tiefpurpur, mit EHRLICHS Reagens purpurrot, durch  $\text{NaNO}_2$  intensiver. *Pikrat*, dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 159 bis 160°. — *5-Methoxyskatol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus dessen 2-Carbonsäure bei 210°, Tafeln (aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 66°, ll. in den üblichen organ. Lösungsmm. außer PAe., mit Wasserdampf anscheinend nicht flüchtig, fast geruchlos. Fichtenspanrk. tiefrot, mit EHRLICHS Reagens purpurrot, bei Erwärmen etwas tiefer gefärbt, mit  $\text{NaNO}_2$  in Kälte intensiv blau. *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$ , dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 151 bis 152°. — *7-Methoxyskatol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ , aus der 2-Carbonsäure bei 225—235°, farbloses Öl, Kp.<sub>30</sub> 170°, bei Aufbewahrung dunkel u. von sehr unangenehmem Geruch, Fichtenspanrk. tiefpurpurrot, mit  $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2$  selbst in sehr verd. Lsgg. lederfarbener flockiger Nd., mit EHRLICHS Reagens erst bei Erwärmen purpurrote Färbung, mit  $\text{NaNO}_2$  rotbraun, dann grünlich. *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$ , braunrote Nadeln (aus A.), F. 156°.

*2-Nitro- $\alpha$ ,5-dimethoxysimtsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}(\text{OCH}_3)_2$  (XX.), wurde als Nebenprod. bei Methylierung des Kondensationsprod. von 2-Nitro-5-methoxytoluol u. Oxalester u. nachfolgender Verseifung erhalten. Gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 198—200° (Zers.), etwas l. in sd. W., in Alkalien mit gelber Farbe l., keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$  in A. *Methylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ , blaßgelbe Nadeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 113—114°. *Äthylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ , gelbe Nadeln (aus A.), F. 74,5°. — *2-Amino- $\alpha$ ,5-dimethoxysimtsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$ , aus der vorigen mit  $\text{FeSO}_4$  in  $\text{NH}_3$ -Lsg., Nadeln (aus Eg.), Essigsäure enthaltend, die bei 100° entweicht, dabei Gelbfärbung, F. dann 173—174°, Zers. etwas höher unter B. von *5-Methoxyindol-2-carbonsäure*. *Chlorhydrat*, ll. in W., wl. in konz. HCl. *Methylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , blaßgelbe Prismen (aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 81°. — *2-Nitro- $\alpha$ -methoxysimtsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}(\text{OCH}_3)$  (XXI.), analog der obigen aus dem Kondensationsprod. von o-Nitrotoluol u. Oxalester, blaßgelbe Nadelbüschel (aus Eg.), F. 164—165°. Gibt gelbes Na-Salz, mit  $\text{FeCl}_3$  in A. keine Färbung. Liefert mit  $\text{KMnO}_4$  *o-Nitrobenzaldehyd*. *Methylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ , blaßgelbe Nadeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F. 67°. *Äthylester*, anscheinend ölig. — *2-Amino- $\alpha$ -Methoxysimtsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$ , farblose Nadeln mit 2 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , aus Eg., nach Trocknen bei 100° blaßgelb, F. 167° (lebhaft Zers.), l. in Alkalicarbonatlgg. u. Mineralsäuren, unl. in verd. Essigsäure. Geht bei Erhitzen auf 167°, bei Stehen der Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei Kochen mit 10%ig. HCl, auch schon bei längerem Kochen des Reduktions-



gemisches, in dem sie entstand, in *Indol-2-carbonsäure* über. *M.thylester*,  $C_{11}H_{13}O_2N$ , gelbe Prismen (aus verd.  $CH_3OH$ ), F. 60–61°. — *2-Nitro- $\alpha$ , $\beta$ -dimethoxyzimtsäure*,  $C_9H_9O_4N.OCH_3$ , (XXII), der obigen entsprechend aus dem Kondensationsprod. von 2-Nitro-3-methoxytoluol u. Oxalester, farblose Nadelbüschel (aus Essigsäure), F. 202° (Zers.). Gibt gelbe Alkalisalze, keine Färbung mit  $FeCl_3$  in A. — *2-Amino- $\alpha$ , $\beta$ -dimethoxyzimtsäure*,  $C_{11}H_{13}O_4N$ , farblose Nadeln (aus Eg.), nach Trocknen bei 100° (Verlust von Essigsäure) gelb, F. dann 139° (Zers.). Gibt bei Erhitzen über den F. *7-Methoxyindol-2-carbonsäure*. (Journ. Chem. Soc. London 125. 296–335. Oxford, DYSON PERRIN Lab.)

SPIEGEL.

P. Bertolo, *Über eine Diacetylverbindung des Desmotropoartemisins*. (Vgl. S. 343.) Das Monoacetylderiv. des Desmotropoartemisins geht mit sd. Acetylchlorid in eine *Diacetylverb.*:  $C_{19}H_{23}O_6$ , über. Aus A. Nadeln vom F. 149–50°, unl. i. W., ll. in Ae., Chlf., Bzl. u. Lg.,  $[\alpha]_D^{25} = -50,75^\circ$  (A.; c = 1,972). Bei der Verseifung mit alkoh. KOH wird Desmotropoartemisin nicht regeneriert, sondern eine stabile Substanz vom F. ca. 200° u. saurer Natur gebildet, die wahrscheinlich ident. ist mit der aus Acetylartemisin erhaltenen Verb. (Gazz. chim. ital. 53. 867–69. 1923.)

OHLE.

N. Troensegaard und J. Schmidt, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Proteine*. Die früher (S. 55) geäußerte Annahme, daß die Proteine aus O-haltigen Pyrrolderiv. bestehen, konnte durch weitere Unterss. gestützt werden. Unter den beim reduktiven Abbau des Acetylgladins (I) aufgefundenen Spaltstücken ließen sich die bei Polypeptidstruktur des Eiweißes zu erwartenden Aminoalkohole nicht nachweisen. Auch aliphat. Amine waren nur in geringer Menge anwesend. Nach Hydrierung von Acetylglatine (II) u. (I) in Eg. mit Mg oder Zn erhält man, infolge Stabilisierung der heterocycl. Ringe, nur unbedeutende Mengen VAN SLYKE-N. Best. des Mol.-Gew. — Gefrierpunktabest. in Eg., Anilin u. Phenol — ergaben sowohl für die Proteine *Gladin* (III) u. *Gelatine* (IV), sowie für I u. II niedrige Werte. Bei den Bestst. in Eg. u. Anilin sind die Werte unerwartet klein für Acetylproteine, ebenso für III in Eg. I ergab in Anilin den Wert 52, in Phenol 450. Die Werte für III in Eg. fallen mit abnehmender Konz. stark, Mol.-Gew.-Bestst. von III u. IV in Phenol ergeben die gleichen Werte, wie für die Acetylprodd. Die bei der Red. mit Na + Amylalkohol in der Fraktion D<sub>2</sub> erhaltene *Proteolsäure* des Gladins gibt in Eg. ein Mol.-Gew. von 87,6, in Phenol von 212. 6,6% des Gesamt-N waren als Amino-N enthalten. Die Zus. stimmt annähernd auf die Formel  $C_{10}H_{10}N_2O_5$  oder  $C_8H_8N_2O_5$ . Es wird vermutet, daß eine ungesätt. Pyrrol-carbonsäure mit einem COOH u. einem OH auf 2 N vorliegt. Sowohl die methylierte wie die acetylierte Proteolsäure gibt bei der Hydrierung mit Na u.  $C_6H_{11}OH$  Pyrrole. Die Rk. mit Dimethylaminobenzaldehyd u. die Paulysche Rk. sind negativ. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 116–25. Kopenhagen. Labor. v. TROENSEGAARD.)

GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

Raphael Dubois, *Über die Pseudoluminescenz und die Rolle der glänzenden Stelle auf der Augapfelgefäßhaut bei gewissen Fischen*. Das angebliche Leuchten von *Trigla lucerna* C. V. erwies sich als ein Aufleuchten des Augenhintergrundes, wenn er unter gewissen Verhältnissen von Dämmerlicht getroffen wird. Guaninkristalle konnten nicht aufgefunden werden. Das Licht ist von der Art, wie es Vf. in Leuchtorganen mit „Fluoroluciferescinen“ gefunden hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1030–32.)

SPIEGEL.

H. Bulliard und A. Giroud, *Ein Fall von nucleärem Krystalloid*. Im Epithel des Verdauungstrakts eines Brachiopoden (*Terebratulina caput-serpentis*) fanden

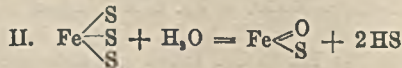
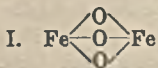
sich mikroskop. sichtbare (8—50  $\mu$ ) Prismen, die acidophil u. siderophil sind. Sie gehen vom Zellkern aus. (C. r. soc. de biologie 89. 1211—12.) MÜLLER.

H. Stödel und T. Takahata, *Über die Bindungsverhältnisse der Nucleinsäuren in den Zellkernen*. Bei der Extraktion verschiedener Nucleoproteide u. nucleoproteidhaltiger Organe (nucleinsaures Clupein, Heringsspermaköpfe, Lymphocyten aus Thymusdrüsen, Gänseblutkörperchen, Nucleohiston) geht neben Nucleinsäure stets Eiweiß in Lsg. Dies ist jedoch nicht der Fall bei der Extraktion von Trockenhefe, weshalb angenommen wird, daß in diesem Material die Nucleinsäure nicht an einen bas. Eiweißkörper gebunden ist. Da auch andere Basen in nennenswerter Menge nicht anwesend waren, wird angenommen, daß die Nucleinsäure in den Hefezellen in freiem Zustand vorkommt. (Ztschr. f. physol. Ch. 133. 165—72. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

### E<sub>2</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

T. G. Mason, *Das Wassergleichgewicht der Pflanzen*. Vf. erörtert die Erscheinungen, die bei der Wasseraufnahme durch die Pflanzen zu beobachten sind, u. die damit verbundenen mechan. Leistungen. (Sugar 25. 599—601. 1923. 26. 28—30.) RÜHLE.

Patrick Hugh Gallagher, *Der Oxydationsmechanismus in der Pflanze*. II. Teil. *Eine Untersuchung über Substanzen, die sich wie Peroxydase verhalten können*. (I. vgl. Biochemical Journ. 17. 515; C. 1923. III. 1624.) Die Ggw. eines oder des anderen der Schwermetalle, z. B. Fe oder Mn, in Oxydform in einer Pflanze steht zweifellos in direktem Zusammenhang mit der Oxydasentätigkeit. Namentlich die zweiwertige Modifikation kommt hierbei in Betracht. Die Inaktivität des  $F_2O_2$  begünstigt die Annahme der geschlossenen Form (I.) ebenso wie die Röntgenspektren. Andererseits wirken gerade Ferrisalze oft als Peroxydase; es ist bekannt, daß



Ferrisalze gerade starker Säuren unter B. der entsprechenden Oxyalze hydrolysieren (II.; S bedeutet Säure). Trotzdem ist sehr wahrscheinlich, daß die hauptsächlichste Enzymwrkg. in Pflanzen in einer von der mineral. Grundlage abtrennbaren Form erfolgt. Dafür sprechen Aldehydrkk. mit teilweise gereinigten Peroxydasepräparaten an *Önanthaldehyd* u. *n-Valeraldehyd*; die Peroxydaserk. beruht nicht auf dem Aldehyd selbst oder einer Verb. desselben mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (WOKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1024; C. 1914. I. 1769), sondern auf einer ziemlich unbekanntem Klasse von Peroxyden, den Monoperoxyden oder Ozoniden (vgl. HARRIES u. LANGHELD, LIEBIGS Ann. 343. 352; C. 1906. I. 542). Die Peroxydaseaktivität ist zwar im allgemeinen mit aliph. Aldehyden verbunden, aber nicht eine Eigenschaft des reinen Aldehyds, sondern einer Substanz von Oxydnatur, die durch die Einw. des atmosphär.  $\text{O}_3$  gebildet wird u. dem durch  $\text{O}_3$ -Wrkg. gebildeten Monoperoxyd analog zu sein scheint. Peroxydase-Enzympräparate, durch alkob. Fällung erhalten, enthalten eine oder mehrere Substanzen mit Aldehydnatur. Diese Beobachtungen u. die oben erwähnten über die Peroxydasewrkg. verschiedener Schwermetalloxyde (geprüft wurden solche von *Cu*, *Pb*, *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Co*) führen zu dem Schluß, daß als Peroxydase wirkende Substanzen durch eine Oxydgruppe vom Typus  $\text{—O—}$  charakterisiert sind. Solche Gruppierung in Verb. mit der üblichen Peroxydgruppierung  $\text{—O—O—}$  geben zu einem höheren Oxydationspotential Veranlassung als jede dieser Gruppierungen allein. Wahrscheinlich tritt als Intermediärstufe bei der Oxydation eine Kombination zwischen diesen beiden Typen auf



mit einem dem  $O_2$  vergleichbaren Oxydationspotential:  $R_1-O \left\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ \hline \end{array} \right\rangle R_2$ . (Biochemical Journ. 18. 29—38. Cambridge, Dep. of Biochem.)

WOLFF.

Patrick Hugh Gallagher, *Der Oxydationsmechanismus in der Pflanze*. III. Teil. *Peroxydase. Beobachtungen über die Thermostabilität der Mangold-peroxydase*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Zerstörung dieser Peroxydase durch Hitze ist zeitlich beschränkt; wenn die Lsg. dann einige Zeit k. stehen gelassen wird, tritt Reaktivierung ein. Der Fortschritt dieser Reaktivierung kann colorimet. verfolgt werden. Die untersuchten Peroxydaselsgg. enthalten Fe u. geben Aldehydrkk.; dieser Aldehydcharakter bleibt auch nach dem Erhitzen zwecks zeitlicher Inaktivierung bestehen. Zusatz von Spuren Fe, z. B. Ferrioxalat, zur wss. Lsg. aliphat. Aldehyde, z. B. *HCHO* oder *n-Valeraldehyd*, läßt die Peroxydaseaktivität beim Stehen in der Kälte ansteigen. Die wahrscheinlichste Erklärung für den Vorgang der Reaktivierung ist, daß das Zymogen ein Aldehyd ist u. das Enzym durch katalyt. Wrkg. des Fe produziert wird. (Biochemical Journ. 18. 39—46. Cambridge.)

WOLFF.

Paul Fleury, *Gesetz der Laccasewirkung. Einfluß der Konzentration des Guajacols und des Sauerstoffdruckes*. (Vgl. S. 1939.) Bei konstanter Laccasemenge nimmt mit steigender Konz. an Guajacol die Aktivität anfangs (bis 0,75% bei 10 mg Laccase in 10 ccm) annähernd proportional dieser Konz. zu, dann wird sie davon unabhängig. Vermindert man die Konz. an Laccase, so wird der Knick der Kurve nach niedrigeren Guajacolkonz. verschoben. Ähnliches gilt für den Einfluß des  $O_2$ -Druckes. Hier liegt der Knick bei 10 mg Laccase in 10 ccm bei 21%  $O_2$  in der Luft. Während für den Einfluß der Guajacolkonz. eine Verb. „Substratferment“ zur Erklärung herangezogen wird, dürften sich die Verhältnisse beim  $O_2$ -Druck durch die verschiedene Geschwindigkeit der Diffusion des  $O_2$  in W. erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1027—30.)

SPIEGEL.

F. Traetta-Mosca, B. Papocchia und L. Galimberti, *Die Reifung der Früchte*. Vff. verfolgen die Änderungen des Wasser-, Säure-, Total-N-, Protein-, Rohfaser-, Rohfett-, Zucker- u. Stärkegehalts, sowie das V. von Fermenten während der Entwicklungsperiode der Aprikose, japan. Mispel u. Weichselkirsche. Der Wassergehalt nimmt kontinuierlich zu, der Säuregehalt steigt anfangs, fällt dann wieder. Der Zuckergehalt steigt kontinuierlich, während der Stärkegehalt anfangs zunimmt, dann abfällt. — In der Aprikose u. Weichselkirsche wurden gefunden *Apfelsäure*, *Citronensäure*, *Weinsäure*, in der Mispel dieselben u. *Bernsteinsäure*. Von den Fermenten fehlen die Oxydasen ganz, nur in der Mispel nicht in der 1. Periode, die Peroxydasen verschwinden mit zunehmender Reifung, während Invertin, Amylasen u. Emulsin dauernd vorhanden sind. (Annali Chim. Appl. 13. 333—39. 1923. Rom, Univ.)

OHLE.

Sam F. Trelease und Burton E. Livingston, *Die Beziehung klimatischer Verhältnisse zu den Anforderungen an das Salzverhältnis von Pflanzen in Lösungskulturen*. Weizenkeimlinge wurden in Lsgg. von  $KH_2PO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$  u.  $MgSO_4$  in verschiedenen Verhältnissen, aber von gleichem osmot. Druck (ca. 1 at bei 25°) mit einer Spur  $FeSO_4$  zum Wachsen gebracht einmal in einem gewöhnlichen Gewächshaus, das andere Mal in einem Kellerraum bei fast konstanter Temp. u. ständiger ausschließlicher Beleuchtung mit elektr. Lampen „Mazda C“. Es ergaben sich Unterschiede im Ertrag, stets zu ungunsten der Kellervers., in der Größe aber bei denen verschiedenen Lsgg. stark abweichend. (Science 59. 168—72. Johns Hopkins Univ.)

SPIEGEL.

J. W. McLeod und J. Gordon, *Katalasebildung und Empfindlichkeit für Wasserstoffsuperoxyd bei Bakterien. Nebst einem Klassifizierungsschema auf Grund dieser*

*Eigenschaften.* Es werden folgende Gruppen gebildet: 1. Die Anaerobier, außerordentlich empfindlich für  $H_2O_2$ , ohne Katalasewrkg., fakultative Peroxydbildner. — 2. Gruppe, wenig empfindlich gegen  $H_2O_2$ , frei von Katalase, Peroxyd bildend. — 3. Gruppe, wie 2, aber ohne B. von Peroxyd. — 4. Die meisten fakultativen Anaeroben, verschieden empfindlich für  $H_2O_2$ , Katalase bildend. (Journ. of pathol. and bacteriol. 26. 326—31. 1923; Ber. ges. Physiol. 23. 133. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Alfred Schnabel, *Die Übertragung allergischer Zustände bei Bakterien. Ein neuer Gesichtspunkt für das Twort-D'Herelle'sche Phänomen.* Es gelingt, n. Bakterien (*Pneumokokken, Colibacillen*) durch Züchtung in Filtraten gefestigter, vom gleichen Ausgangsstamm erhaltener Kulturen so zu verändern, daß sie auch einen relativen Festigkeitsgrad gegen die zur Vorbehandlung angewandte Substanz Optochin, bezw. Sublimat) erlangen. Diese übertragene Festigkeit ist zuweilen nur von kurzer Dauer. Wie weit sich auch willkürlich erzeugte Überempfindlichkeit auf n. Bakterien übertragen läßt, wird noch untersucht. (Klin. Wchschr. 3. 566 bis 568. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH.“) SPIEGEL.

F. d'Herelle, *Über den physikalischen Zustand des Bakteriophagen.* Die angebliche Flüchtigkeit des Bakteriophagen (vgl. OLSEN u. YASAKI, S. 1811) erinnert an die von vielen Forschern, besonders FLÜGGE festgestellte Zerstörung von Bakterien durch Tröpfchen von Fl. Vf. ermöglichte durch eine besondere Vorr. die Dest. von Fl. bei niedriger Temp. ohne Bewegung der Oberfläche unter asept. Bedingungen unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck u. konnte dann niemals eine Spur von Bakteriophagie im Destillat nachweisen. (C. r. soc. de biologie 90. 27—29. Leyden, Univ.) SPIEGEL.

Saburo Hino, *Das Vorkommen der Arginase in verschiedenen Bakterien.* B. pyocyaneus u. B. fluorescens vermögen d-Arginin in einer Salzlsg. ( $0,1\frac{1}{2}\%$   $K_2HPO_4$ ,  $0,05\%$   $MgSO_4$ , Spuren  $FeSO_4$  u.  $CaHOP_4$ ,  $0,02\%$   $NaCl$ ) unter Entw. von  $NH_3$  zu spalten. Diese Fähigkeit bleibt auch nach Abtötung der Bakterien durch Aceton erhalten. Die Spaltung erfolgt jedoch langsamer. Die B. von  $NH_3$  ist auf das Zusammenwirken von Arginase u. Urease zurückzuführen. Die mit Aceton abgetöteten Pyocyaneuskulturen vermögen wahrscheinlich auch l-Arginine zu spalten. Im Filtrat der Bakterienkulturen konnte die Arginase nicht nachgewiesen werden, ebenso nicht in den abgetöteten Kulturen von Staphylokokken, B. prodigiosus, B. Coli, B. paratyphi, B. typhi, B. dysenteriae shiga und Streptokokken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 133. 100—15. Heidelberg, Inst. f. Eiweißforsch.) GUGGENHEIM.

Casimir Funk und H. B. Corbitt, *Das Vorhandensein einer den Blutzucker erniedrigenden Substanz in der Hefe.* Injektionen durch Hitze abgetöteter Hefezellen aus Kultur in einer Fl., die reich an Vitamin war, bewirkten in 3—4 Stdn. Erniedrigung der Blutzuckermenge um 30—40%. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 422—23. 1923. New York City, Lab. von H. A. METZ; Ber. ges. Physiol. 23. 106. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

E. M. Taylor, *Die Giftigkeit von Säuren für Hefe.* In absteigender Reihe geordnet war die Giftigkeit:  $CH_2Cl-COOH$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $C_2O_4H_2$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $C_6H_5O_2$ . Sie ist unabhängig von der Hinderung der Fortpflanzung u. keine einfache Funktion der  $p[H]$ . (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. III. 158. 1923. Canada.) MÜLLER.

G. H. W. Lucas, *Chemische Studie über Bios.* Wss. Extrakt aus Malz fördert die Vermehrung von Hefezellen außerordentlich. Nach Konz., Fällung von Eiweiß u. anderem durch A., dann durch Baryt enthalten die mit Pb gereinigte Fällung I u. das Filtrat II, das mit Aceton gereinigt war, nur zusammen das auf Hefe wirksame Prod. Einzeln sind sie unwirksam. Sie können aber Vitamin B nicht ersetzen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. III. 157. 1923. Toronto.) MÜ.



E. V. Eastcott, *Die natürliche Verteilung von Bios I und Bios II.* (Vgl. vorst. Ref.). Citronen, Tomaten, Kartoffeln, Mangold, Spinat, Tabak, Gerste, Kleie, Flachssamen u. Eigelb enthalten I u. II in etwa äquivalenten Mengen ebenso wie Malz. Mehr I als II enthalten: Chlorophyll, Rüben, Rhabarber, Apfelsinen, Stachelbeeren, Grapefrucht, Roggen, polierter Reis, Baumwollsaamenmehl, Alfaalfa, Hyazinthenzwiebeln u. Stengel, Malzextrakt, Tee, Makaroni, Melasse, Insulin, Cinchona, Buttermilch, Pankreas, Herz, Thymus, Mehlstaub. Überschuss an II enthalten: Reisstärke, Pilze, Kaffee, Malzkeime, Eialbumin, Leber. Sehr wenig von I u. II enthalten: Agar-Agar, Reisstärke, Tapioca, Sago, Honig, Knochenmehl, Speichel, Casein, Adrenalin, Dünger von Blut u. Knochen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. III. 157—58. 1923. Toronto) MÜLLER.

Ellis I. Fulmer, W. W. Duecker und V. E. Nelson, *Die multiple Natur des Bios.* Zur Unters. der Frage, ob der zum Wachstum der Hefe in Nährlsgg. erforderliche, als „Bios“ bezeichnete Zusatz von biolog. gebildeter Substanz einheitlicher oder zusammengesetzter Natur ist, bereiteten Vf. aus wss. Luzerneextrakten durch fraktionierte Fällung mit A. 4 Ndd., deren N-Gehalt annähernd gleich war, während die Aschenbestandteile, sowie die Löslichkeit der verschiedenen Prodd. variierten. Diese 4 Fraktionen wurden für sich oder in Mischung zu Hefekulturen gegeben, u. aus den Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß die „Bios“-Extrakte wenigstens zwei verschiedene Wachstumsstimulantien für Hefe enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 723—26. Iowa State Coll.) HABERLAND.

#### E. Tierphysiologie.

James Matthews Duncan Scott und Joseph Barcroft, *Das Blutvolumen und der Gesamtgehalt an Hämoglobin bei anämischen Ratten.* Bei der früher (Biochemical Journ. 17. 166) von SCOTT beschriebenen experimentellen Anämie findet ein Abfall der Hämoglobinmenge im Blute von 97,4% auf 59,7% statt; das Blutvol. in 100 g bleibt n., dagegen sinkt das Hämoglobingew. entsprechend u. direkt proportional zu dem des Hämoglobinwertes auf 66%. (Biochemical Journ. 18. 1—8. Cambridge, Physiol. Lab.) WOLFF.

Karl F. Cori und G. W. Pucher, *Biologische Reaktionen der X-Strahlen. Wirkung der X-Strahlen auf die Geschwindigkeiten der spezifischen Hämolyse.* Bestrahlung der Einzelkomponenten eines hämolyt. Systems ändert die Größe der Hämolyse dieses Systems nicht, wohl aber Bestrahlung des gesamten Systems, indem der Hämolysegrad erhöht bezw. die Schnelligkeit, mit der das Gleichgewicht der Rk. sich einstellt, gesteigert wird. (Journ. of immunol. 8. 201—9. 1923. Buffalo, State Inst. f. study of malign. dis.; Gen. Hosp.; Ber. ges. Physiol. 21. 442. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Gerhard Wolpe, *Über Aminosäuren im Blutserum, im Liquor cerebrospinalis und in Punktionsflüssigkeiten.* Die Aminosäuren wurden colorimetr. nach FOLIN mit Naphthochinonsulfosäure bestimmt. Die gefundene Aminosäurenvermehrung bei Malaria u. Leukämie ist auf vermehrten Eiweißzerfall im Blut zurückzuführen, ebenso bei Infektionskrankheiten u. der Reizkörpertherapie. Es scheint ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Abwehrkräfte des Organismus u. der Höhe des Aminosäurenspiegels zu bestehen, es treten vermutlich fermentative, gegen die Krankheitsstoffe gerichtete Kräfte auf. Meist ist die Pathogenese der Aminosäurenvermehrung noch unklar. Störungen der endokrinen Drüsen sind vielfach von Bedeutung. (Münch. med. Wchschr. 71. 363—65. München-Schwabing, Krankenh.) FRANK.

Gerolamo Cuneo, *Über die Reaktion zwischen Carbophosphid und Blutserum.* Zur Aufklärung dieser Rk. wird die Wrkg. einer Reihe P-haltiger u. P-freier Substanzen auf Blutserum untersucht. Fester Phosphorwasserstoff, P<sub>2</sub>O, weißer u.

roter P, Ca-Phosphid  $PCl_2$ ,  $PCl_3$ ,  $PBr_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $HPO_3$ ,  $FeJ_2$ ,  $SO_2Cl_2$  u. HJ fällen lediglich Acidalbumin, das noch das unveränderte Serumalbumin enthält  $PJ_2$ , aus P in  $CS_2$  mit 2 Atomen J, rote Krystalle vom F.  $122^\circ$ ,  $PH_3 \cdot C_2H_2$  u.  $NaOCl$  bewirken dagegen einen gelblichen Nd., der durch Umfällen aus KOH gereinigt nicht mehr die Eigenschaften des Serumalbumins besitzt. Im letzten Falle ist er Fe- u. P-frei u. gleich in seinem chem. u. biol. Verh. den Nucleinsäuren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5]. 32. II. 353—57. 1923. Genua, Univ.) OHLE.

John Pool McGowan und Arthur Crichton, *Über die Wirkung von Eisenmangel in der Nahrung von Schweinen*. Ausführlicher Bericht über die früher (Biochemical Journ. 17. 204; C. 1923. III. 869) gegebenen Mitteilungen. (Biochemical Journ. 18. 265—72. Aberdeen, Rowett Research Inst.) WOLFF.

John Pool McGowan und Arthur Crichton, *Baumwollsamenehlvergiftung*. Diese Vergiftung bei Schweinen ist aller Wahrscheinlichkeit nach nicht durch eine tox. Substanz verursacht. Fe-Mangel oder unvollständiges Futter führen zu den gleichen Erscheinungen, wobei es nicht allein auf die Vitamine ankommt. Fe als  $Fe_2O_3$  scheint besonders günstig zu wirken. (Biochemical Journ. 18. 273—82. Aberdeen.) WOLFF.

Sabato Visco, *Der Nährwert der Samen von Lathyrus Clymenum*. I Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 445; C. 1923. III. 1179.) Lathyrus Clymenum gehört zu den Phaseolaceen, wächst in der Halbinsel wild, wird in einigen Teilen Süditaliens auch in beschränktem Maße angebaut, wo es als Gründünger dient, das Mehl aber früher auch zur Ernährung, teils für sich, teils als Zusatz bei Brotbereitung diente. CANTANI hat 1873 zwei von ihm beobachtete Fälle spast. Lähmung der unteren Extremitäten auf längere Benutzung dieser Lathyrusart zurückgeführt u. die Krankheit danach als „Lathyrismus“ bezeichnet. Erhebungen des Vf. ergaben, daß vor ca. 50 Jahren in der Provinz Salerno infolge einer Hungersnot der Lathyrus in großem Umfange zur Ernährung benutzt werden mußte u. daß damals einige Bauern an dauernden Gehstörungen erkrankten. In anderen Teilen des Landes gilt die Wicke als giftig. Diese wird dort gewöhnlich mit Lathyrus zusammen angebaut, u. es kann als sicher gelten, daß die Samen beider zumun zur Brotbereitung verwendet wurden. Die Frage nach der Ursache des Lathyrismus bedarf also der Nachprüfung. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Ergebnisse längerer ausschließlicher Ernährung von Ratten mit Lathyrussamen berichtet. Dabei blieb das Körpergewicht der Tiere erhalten, gestaltete sich die N-Bilanz, soweit sie verfolgt wurde, günstig u. zeigten die Tiere auch in 2 Monaten nach Beendigung der Verss. keinerlei Krankheitserscheinungen (Arch. Farmacologia sperim. 37. 1—8. Roma, R. Univ.) SPIEGEL.

Gaetano Gaglio, *Untersuchungen über die Vitamine*. I. *Die antineuritischen Vitamine*. Besprechung der neueren Arbeiten, insbesondere der italien., auf diesem Gebiet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5]. 32. II. 479—82. 1923. Roma, Univ.) OHLE.

Nobumoto Hirabayashi, *Beitrag zum Stickstoff- und Mineralstoffwechsel bei der Avitaminose*. Die Verss. wurden an einem ausgewachsenen Hunde von 8 kg Gewicht angestellt. Es zeigte sich, daß bei einem solchen Tiere anfangs das Körpergewicht mehrere Wochen unter kleinen Schwankungen n. bleiben oder sogar bei wachsender N-Retention etwas zunehmen kann, dabei aber auch die Zunahme der N-Ausscheidung beginnen kann. Erst, wenn Symptome einer Magen-Darmstörung auftreten, verbinden sich die Avitaminoseerscheinungen mit denen echten Hungers u. äußern sich dann in erster Linie in Abfall des Körpergewichtes u. Verschlechterung der N-Bilanz, obwohl sich gelegentlich u. namentlich gegen Ende der Krankheit auch wieder N-Retention zeigen kann. Die N-Ausscheidungskurve ist nicht immer unmittelbar maßgebend für die Größe der N-Zers., weil der Rest-N des Blutes sich bei dieser



Krankheit progressiv vermehrt u. Insufficienz in der Ausscheidung des umgesetzten N eintreten kann. — Unterss. bzgl. des Mineralstoffwechsels wurden hauptsächlich in der von Magen-Darmlörungen noch freien Periode angestellt. Sie ergaben für P im allgemeinen der N-Ausscheidung parallelen Gang, ebenso für Ca u. Mg untereinander, beide gegen die Vorperiode fast unverändert, bei starker N-Retention vorübergehend auch in verringertem Maße ausgeschieden. (Biochem. Ztschr. 145. 18—31. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

A. v. Beznák, *Die Rolle der Nebennieren bei Mangel an Vitamin B.* Die Nebennieren von Tauben vergrößern sich in Bestätigung des Befundes von MC CARRISON bei experimenteller Beriberi (Mangel an Vitamin B) auf das zwei- bis dreifache. Das Körpergewicht, sowie das Gewicht von Pankreas, Thyreoidea, Leber, Magen nimmt stark ab. Im Verhältnis zum Bulbus, dessen Größe auch bei Inanition konst. bleibt, ändern die Nebennieren ihr Gewicht von 3,4 auf 9,6%. Die Hypertrophie der Nebennieren beruht nicht auf Inanition. Denn wenn man die Tiere hungern läßt u. nur mit Hefe, als Quelle von Vitamin B, füttert, so tritt der Tod ein, ohne daß es zur Hypertrophie kommt. Die Ursache ist also Vitaminmangel. Der Adrenalinegehalt der Nebennieren nahm sowohl nach LAEWEN-TRENDELENBURG als colorimetr. nach FOLIN nicht zu, sondern eher ab. Das Wesen der Beriberi hat also nichts mit einer Adrenalinmehrprod. zu tun. (Biochem. Ztschr. 141. 1—12. 1923. Univ. Debreczen.) ARON.

Er. Schiff und J. Caspari, *Zur Pathogenese der Ernährungsstörungen beim Säugling. II. Chemische Leistungen der Colibakterien.* (I. vgl. SCHIFF u. KOCHMANN, Jahrb. f. Kinderheilk. 99. 181; C. 1923. III. 325.) Trypt. Verdauungsprodd. fördern stärker als pept. die Vergärung des Traubenzuckers durch Colibacillen, Salze höherer Fettsäuren auch bei Ggw. pept. oder trypt. verdauter Eiweißkörper nicht. In Nährböden ohne vergärbare Substanz mit pept. abgebautem Casein oder Lactalbumin als N-Quelle werden aus diesen flüchtige Säuren gebildet, aus trypt. Verdauungsprodd. Basen. Nährböden mit 0,5% Traubenzucker u. pept. Verdauungsprodd. erreichten die Endacidität infolge der bakteriellen Vergärung des Zuckers schon nach 24 Stdn., behielten sie dann auch in 10 Tagen unverändert, während sie bei Ggw. trypt. Verdauungsprodd. im Laufe der Tage abnahm. Die Förderung der Gärung durch trypt. Prodd. findet auch bei saurer Anfangsark. ( $p_H = 6$ ) des Nährbodens statt, u. die Endacidität wird durch diese Anfangacidität nicht beeinflusst. Bei Ggw. trypt. Verdauungsprodd. kann auch im sauren Nährboden Indol gebildet werden. Auch bei Ggw. von Traubenzucker wird durch die Colibacillen neben dem Zucker das Eiweiß bzw. seine Abbauprodd. angegriffen, trypt. Prodd. intensiver als pept. (Jahrb. f. Kinderheilk. 102. 53—68. 1923. Berlin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 22. 149. 1924. Ref. LEICHTENTRITT.) SPIEGEL.

H. Kleinmann und K. Asada, *Untersuchungen über peptische Verdauung.* Die Ergebnisse von RONA u. KLEINMANN (S. 68) werden bestätigt. Die optimale  $[H^+]$  ist bei  $p_H = ca. 2,6$  mit allmählichem Abfall nach der sauren, plötzlichem Abfall nach der alkal. Seite. Geringe Konz. von Na, K, Ca u. Al ( $\frac{1}{300}$ -n.) fördern, starke ( $\frac{1}{3}$ -n.) hemmen den Vorgang. Die hemmende Wrkg. ist weitaus am stärksten bei Na, dann folgt Ca, dicht dahinter K. (Klin. Wchschr. 3. 572—76. Berlin, Charité.) SPIEGEL.

Erich Hesse, *Chemische und klinische Untersuchungen über das Plasteinproblem.* Plasteineiweiß, aus Wittepepton durch Pepsin, Papayotin oder Labferment gewonnen, hat weniger N u. mehr S als tier. Eiweiß, bei seiner B. nehmen die freien Aminogruppen ab. Inaktivierte Fermente bilden kein Plastein. Die B. ist bei  $p_H = 2,8—5,4$  annähernd gleich stark, die Konz. an Pepton muß 30% sein. In n., hyperaciden, teilweise auch noch hypoaciden Magensäften ist schon wegen ihrer höheren Acidität die B. von Plastein nicht möglich, ebensowenig in pepsin-

freien; sonst ist die Möglichkeit der B. von der Acidität abhängig. (Arch. f. Verdauungskrankh. 31. 275—84. 1923. Stuttgart, Städt. Krankenh.; Ber. ges. Physiol. 22. 170. 1924. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

Emile F. Terroine, *Eine Hypothese über das die Intensität des Stoffwechsels der Warmblüter regierende Gesetz*. Vf. stellt folgende Hypothese auf: „Bei Gleichheit der akt. M., definiert durch den Gehalt an Gesamt-N, ist die Größe des Energieaufwandes jedes Warmblüters für 1 kg-Stde. direkt proportional dem Prod. aus der Zahl der Herzkontraktionen während derselben Zeit u. der Anzahl der Capillaren für 1 qmm homologen Gewebes.“ (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1022—24.) SPIEGEL.

V. J. Harding und T. G. H. Drake, *Die Ausscheidung von Kreatin-Kreatinin bei Kindern im Verlauf leichter Erkrankungen*. (Vgl. HARDING u. GAEBLER, Journ. Biol. Chem. 57. 25; C. 1923. III. 1529.) Bei Kindern mit ganz geringen patholog. Veränderungen oder Rekonvaleszenten fehlte die bei wirklich gesunden Kindern festgestellte Konstanz der Summe Kreatin + Kreatinin im Verhältnis zum Lebensalter u. Gewicht. Auch die nahe Beziehung von Körpergewichtszunahme u. Kreatininausscheidung tritt nicht so deutlich hervor. Ferner schwankt das Verhältnis Kreatinin : Kreatin mehr als bei normalen Kindern. Die Durchschnittszahlen sind den normalen u. denen Erwachsener unter patholog. Umständen nahe: N. Kinder Totalkreatinkoeffizient 23,1, Erwachsene (patholog.) 21,9, leicht patholog. Kinder 24,3. — Außer Gewicht u. Wachstum spielen also hier noch andere Umstände in der Beziehung von N zu Kreatin u. Kreatinin mit. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 35—38. 1923. Toronto.) MÜLLER.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 58. Ken Jino, *Prüfung der Frage von giftigen Stoffen im Serum schilddrüsenloser und parathyreoopriven Tiere mit Hilfe des respiratorischen Grundumsatzes*. (56. vgl. S. 794.) Der respirator. Grundumsatz von Ratten wird durch intraperitoneale Injektion von 1—2 cem Serum von n. Kaninchen in geringem Umfange erhöht, von Serum von Kaninchen, denen die Schilddrüsen vollkommen extirpiert waren, in etwas geringerem Grade, dagegen von Serum von Kaninchen, denen die Nebenschilddrüsen entfernt waren, merklich erniedrigt. Danach scheint im Blute von parathyreoopriven, nicht aber von thyreoopriven Tieren ein different wirkender Körper zu kreisen. (Biochem. Ztschr. 145. 105—15.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 59. Ryotaro Tsukamoto, *Über den Einfluß der Umstimmung auf die glykosurische Wirkung subcutaner Adrenalininjektion*. (58. vgl. vorst. Ref.) Von n. Kaninchen werden nach einmaliger subcutaner Injektion von Adrenalin durchschnittlich 3000—3600 mg Zucker im Harn ausgeschieden, der %-Gehalt des Harnes an Zucker schwankt mit der Harnmenge. Mit Schilddrüsenpräparaten gefütterte Kaninchen können, wenn sie darauf stark reagieren, nach Adrenalin viel schneller eintretende, aber wesentlich schwächere Glykosurie aufweisen, während bei anderen die Glykosurie stärker als n. ist. Dies erklärt sich durch die Doppelwrkg. des Hormons, Aktivierung des Adrenalins auf der einen, Verminderung des Glykogenbestandes auf der anderen Seite. Entziehung von Blut durch Transfusion von Ringergelatinelsg. führt zu verringertem Bk. auf Adrenalin, auch noch zu einer Zeit deutlicher Hämoglobinregeneration. (Biochem. Ztschr. 145. 116—29.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 60. Y. Takahashi, *Erneute Untersuchung über den respiratorischen Grundumsatz normaler und miltloser Ratten*. (59. vgl. vorst. Ref.) Gewisse Verhältnisse führten dazu, die Vers. von ASHER u. DANOFF (Biochem. Ztschr. 93. 44; C. 1919. I. 569) an Ratten (u. Meerschweinchen) zu wiederholen. Dabei wurde als Folge der Entmilzung nur einmal Erhöhung, sonst Verminderung des respirator. Grundumsatzes beobachtet,



ohne merklichen Einfluß Fe-haltiger Nahrung, während die N-Ausscheidung meist vergrößert wurde. Wurde aber eine Differentialmethode unter  $O_2$ -Mangel benutzt, so zeigte sich der Grundumsatz nach der Entmilzung stets deutlich gesteigert. Die milzlosen Tiere zeigen also größere Anspruchsfähigkeit auf  $O_2$ -Mangel, sind gewissermaßen bzgl. ihrer Schilddrüsenfunktion überwertig. Sie reagieren auch auf Schilddrüsenzufuhr stärker als n. Ratten. (Biochem. Ztschr. 145. 130—53.) SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen*. Nr. 61. A. Rohrer, *Vergleich des Sauerstoffverbrauchs überlebender Säugetierorgane im normalen Zustande und nach Fütterung mit Schilddrüsenhormon*. (60. vgl. vorst. Ref.) Mittels des von KROGH angegebenen Mikrospirometers ließ sich nachweisen, daß nach Verfütterung von Schilddrüsenhormon der respirator. Stoffwechsel nicht nur des Gesamtorganismus, sondern auch der einzelnen isolierten überlebenden Organe, je nach dem Organ in verschiedenem Grade, gesteigert ist. (Biochem. Ztschr. 145. 154—67. Bern, Univ.) SPIEGEL.

Hans Pollitzer und Ernst Stolz, *Über eine Novasurolprobe zum Nachweis des Einflusses der Leber auf den Wasserhaushalt*. Als Residualwasser bezeichnen Vff. ein Wasser-NaCl-Quantum, das auf diuret. Reize abgegeben werden kann, ohne daß ein Nachschub von außen durch Durst eingeleitet werden muß. Der Stand des Residualwasserspiegels ist für die Konst. des Individuums charakterist., er läßt sich durch jene Gewichtsabnahme bestimmen, die auf intramuskuläre Injektion von 2 ccm 10%ig. Novasurol-Lsg. in 24 Std. erfolgt, u. bildet ein feines Reagens für latente Störungen des intermediären Wasserhaushaltes, dessen führende Organe Leber u. Lunge sind. (Klin. Wchschr. 3. 534—35. Wien, Univ.) FRANK.

L. Sabbatani, *Pharmakologische Untersuchungen über das Eisen*. I. *Kolloidales Ferrosulfid, hergestellt in Gegenwart von Gelatine*. (Vgl. Archivio di Fisiologia 19. 57. [1921].) Die Lsgg. wurden hergestellt durch Umsetzung einer Gelatine enthaltenden  $FeSO_4$ -Lsg. mit der äquimolaren Menge  $K_2S$ -Lsg. Am stabilsten erwiesen sich die Präparate, die 5% Gelatine in ca. 0,05 Mol.  $FeS$  pro l enthielten. Diese Lsgg. gelatinieren zwar bei Zimmertemp., lassen sich aber durch gelindes Erwärmen wieder verflüssigen. Sie lassen sich auch bei genügender Vorsicht im Kochsachen App. sterilisieren. Das Gel läßt sich auf dem Wasserbad zu einer dünnen, schwarzen Gelatinehaut trocknen, die in trockenem Zustand ihre Farbe nicht ändert, in feuchtem jedoch infolge Oxydation des  $FeS$  zu  $Fe(OH)_2$ , rotbraun wird. Das 15%ige Gelatine-Gel hellt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich auf u. wird schließlich rötlich durchscheinend. Die  $FeS$ -Lsgg. bezw. Gele sind daher unter Luftabschluß, am besten unter Paraffin, aufzubewahren und dann wochenlang haltbar. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 32. II. 326—30. 1923. Padua, Univ.) OHLE.

L. Sabbatani, *Pharmakologische Untersuchungen über das Eisen*. *Kolloidales Ferrosulfid, hergestellt in Gegenwart von Gelatine*. II. Verss. mit Kaninchen. III. Verss. mit Hunden. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei Kaninchen liegt die Dosis letalis bei ca. 0,00004 g Mol., bei Hunden bei ca. 0,0001—0,00015 g Mol.  $FeS$ . Todesursache: innere Verblutung. Das  $FeS$  wird in den Geweben zu  $FeO$ , oxydiert u. an den ursprünglich niedergeschlagenen Stellen zähe festgehalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 32. II. 473—79. 1923; 33. I. 8—13. Padua, Univ.) OHLE.

Henri Fredericq und Marcelle Lapique, *Wirkung einiger Chinolinderivate auf die Chronaxie des Herzmuskels und anderer Muskeln*. Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin (als Sulfate) u. Chinin (als Chlorhydrat) schädigen schnell zuckende Muskeln (Skelettmuskeln des Frosches) wenig in ihrer Erregbarkeit, langsam zuckende (Froschventrikel, Fußmuskel der Schnecke) dagegen erheblich, wobei Chinidin u.

Chinin stärker wirken als Cinchonin u. Cinchonidin. (Arch. internat. de physiol. 21. 353—60. 1923. Paris, Sorbonne; Ber. ges. Physiol. 23. 71. 1924. Ref. RIESSER.) SP.

I. S. Falk und M. F. Caulfield, *Einige Beziehungen zwischen Wasserstoffionen-konzentration und den antigenen Eigenschaften von Proteinen*. Änderungen der anaphylaktogenen Fähigkeit einiger Eiweißstoffe durch veränderte [H<sup>+</sup>] der Lsg. wurden untersucht. Im allgemeinen, besonders bei Edestin, ergab sich mit fallendem pH größere Heftigkeit des anaphylakt. Shocks. (Journ. of immunol. 8. 239—65. 1923. New Haven, Yale School of med.; Ber. ges. Physiol. 23. 143—44. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

J. B. Collip, *Glucokinin*. (Vgl. S. 928. 1399.) Anders als bei dem nach Pankreasinsulin sofort eintretenden Blutzuckerabfall sinkt dieser nach intravenöser Injektion von Pflanzenextrakten (Zwiebel, Weidenkätzchen, Gras) erst nach 4½, bis 7 Stdn. u. erreicht den Tiefstand nach 23—41 Stdn. bei Kaninchen. Oft tritt er erst nach 3 Wochen deutlich hervor. — Man kann die insulinähnl. Substanz dann im Blut nachweisen. — Die dauernde Hypoglykämie scheint Organschädigungen zu bewirken. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 39—43. 1923.) MÜLLER.

J. B. Collip, *Demonstration eines Hypoglykämie erzeugenden Stoffes aus dem „krystallinischen Stül“ von Muscheln*. (Vgl. vorst. Ref.) 30 g in 3 Vol. denaturiertem A., mit 7 Vol. 70%<sup>ig</sup>. A. + 8 Tropfen konz. HCl extrahiert. Gelbl. Fl. filtriert, auf 20 ccm konz. in w. Luftstrom. Die intravenöse Injektion des Ganzen ergab nach 31½ Stdn. 20 mg-% Blutzucker u. Tod gegen zuvor n. 83 mg-%. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 45. 1923. Edmonson.) MÜLLER.

C. H. Best und Scott, *Eine insulinartige Substanz in Pflanzen*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus Kartoffeln u. Mangoldwurzeln nach MOLONAY u. FINDLAY (mit Benzoesäure) gewonnene Extrakte wirken wie Insulin aus Pankreas prompt u. akut blutzuckersenkend bis zum hypoglykäm. Tod in Krämpfen. — Nur nicht ganz reine Extrakte zeigen sonstige giftige Wirkg. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 87—88. 1923. Toronto.) MÜLLER.

C. H. Best, D. A. Scott und F. G. Banting, *Insulin im Blut*. Aus normalem Blut von Hund, Kaninchen, Ochsen u. aus Blut hypoglykäm. Kaninchen wurde Insulin isoliert, im letzten Fall mehr als normal. — Bei diabet. Hunden ist davon viel weniger als normal im Blut. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 81—85. 1923. Toronto.) MÜLLER.

P. Gonzalez und R. Carrasco Formiguera, *Über die physiologische Wirkung des Insulins*. Je weniger Kaninchen wiegen, um so empfindlicher sind sie gegen Insulin, so daß ein 3 kg-Tier bei der 6-fach tödlichen Dosis für 1 kg-Tier keinerlei Symptome zeigt. (C. r. soc. de biologie 89. 1237. Barcelona.) MÜLLER.

E. Brenckmann und A. Feuerbach, *Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus von Insulin*. Bei künstl. Durchblutung der Hunde- u. Schildkrötenleber unter Zusatz von 0,4—0,5% Traubenzucker steigt der Glykogengehalt der Leber stark an, nach Zugabe von etwa 40 Tiereinheiten Insulin dagegen wirkt er sehr erheblich. (C. r. soc. de biologie 89. 1113—14. 1923. Straßburg.) MÜLLER.

J. J. R. Macleod und Frank N. Allan, *Die Insulinwirkung auf den Stoffwechsel normaler Hunde*. (Vgl. MC CORMICK, MACLEOD u. O'BRIEN, Journ. of Physiol. 57. 234; C. 1923. III. 694.) Bei kohlenhydratarmer, eiweißreicher Kost u. N-Gleichgewicht bewirkt Insulin bisweilen Abnahme der Ausscheidung von N, Harnstoff bei Zunahme von NH<sub>3</sub> im Harn. — Bei gemischter Kost tritt keine Eiweißspargung durch Insulin ein, doch treten gelegentlich saure Stoffe im Harn auf. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 47—55. 1923. Toronto.) MÜLLER.

E. und L. Hédon, *Wirkung des Insulins auf den Gaswechsel und den Grundumsatz beim Hunde nach Pankreasextirpation*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 88. 1062; C. 1923. III. 505.) Der nach Pankreasentfernung über die Norm gesteigerte Umsatz u. die



N-Ausscheidung nehmen bei gleichzeitigem Schwinden der Glykosurie durch *Insulin* nicht ab. Das Körpergewicht sinkt weiter. Der Glykogengehalt der Leber dagegen ist hoch, der respirat. Quotient steigt von etwa 0,75 auf 0,84. (C. r. soc. de biologie 89. 1194—96. 1923.)  
MÜLLER.

Guy Laroche, Dauplain und Tacquet, *Einfluß des Insulins auf den respiratorischen Quotienten der Diabetiker*. Bisweilen steigt der respirator. Quotient beim menschl. Diabetes nach *Insulin* progressiv, bisweilen fällt oder steigt er zunächst, um dann umzukehren. — Sowohl nüchtern als bei gleichzeitiger Einnahme von *Traubensucker* fällt der respirator. Quotient (R. Q.) bei schweren Fällen nach *Insulin*, um dann wieder anzusteigen. — In einem Falle (!) stieg R. Q. im Gegenteil sofort mit u. ohne Zuckerbeigabe, während R. Q. ohne *Insulin* allein durch *Traubensucker* bisweilen beim Diabetiker abfällt. (C. r. soc. de biologie 89. 1221—22. 90. 8—9.)  
MÜLLER.

L. Ducheneau, *Insulinwirkung bei Kaninchen ohne Schilddrüse*. 2—5 Wochen nach Entfernung der Schilddrüse mit *Insulin* behandelte Kaninchen zeigen viel stärkeren Blutzuckerabfall als normale u. vertragen ihn schlechter. (C. r. soc. de biologie 90. 248—49. Buenos-Aires.)  
MÜLLER.

J. T. Lewis, *Wirkung von Insulin auf Ratten ohne Nebennieren*. Die tödl. Dosis sinkt von n. 10 auf 1 mg pro 100 g Tier, während 2 mg bei n. Tieren höchstens eine 2 Stdn. dauernde Hypoglykämie bewirken. (C. r. soc. de biologie 89. 1118—19. 1923. Buenos-Aires.)  
MÜLLER.

M. A. Magenta und A. Biasotti, *Wirkung einiger den Blutzucker beeinflussender Stoffe auf die Insulinwirkung*. Mittel, die das Nervensystem erregen, wirken entgegengesetzt wie *Insulin*: *Morphin*, *Kaffein*, *Chinin*, *Atropin*, *Pikrotoxin*, *Strychnin*. Einige von diesen wirken bekanntlich auch auf sympath. Gebiete. Unwirksam gegenüber *Insulin* erwiesen sich die parasymph. Gifte *Pilocarpin*, *Phyostigmin* u. *Nicotin*, allerdings auch *Kokain*. (C. r. soc. de biologie 89. 1125—26. 1923. Buenos-Aires.)  
MÜLLER.

M. A. Magenta und A. Biasotti, *Wirkung einiger Stoffe auf die Blutzuckersenkung durch Insulin*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei nüchternen Hunden bewirkten 1—2 Stdn. nach *Insulin* gemachte intravenöse Injektionen von 1 mg pro kg *KCl* deutl., 1 mg *CaCl*, schwächere Behinderung des *Insulin*blutzuckerabfalls. 0,5 mg pro kg *Ergotoxin* verstärkt die Wrkg. des *Insulins* vorübergehend, 0,6 g pro kg *Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>* viel intensiver. 0,01 g *Acetylcholin* war fast ohne Wrkg. (C. r. soc. de biologie 90. 249—50. Buenos-Aires.)  
MÜLLER.

H. Bierry, F. Rathery und Kourilsky, *Eiweißzucker und Insulin*. Beim normalen, ferner pankreaslosen Hunde u. beim Diabetiker steigt der „Eiweißzucker“ nach *Insulin* um so mehr, je tiefer der freie Zucker fällt. Die Steigung fehlt bei geringer Wrkg. auf den freien Zucker. — Einmal stieg dieser, u. der Eiweißzucker fiel auch. (C. r. soc. de biologie 90. 36—37.)  
MÜLLER.

M. A. Mc Cormick und J. J. R. Macleod, *Der Einfluß von Insulin auf die Glykogenbildung bei normalen Tieren*. Ein Vergleich der Organe ganz gleich gefütterter Kaninchen mit u. ohne *Insulingaben* zeigte, daß *Insulintiere* im allgemeinen mehr Glykogen im Herzmuskel haben, während das Leber- u. Skelettmuskelglykogen nicht erhöht ist. — *Insulin* scheint n. die B. von Glykogen nicht zu befördern. — Die normal verfügbare *Insulinmenge* ist immer optimal u. paßt sich dem jeweiligen Kohlehydratbedarf sofort an. Beim diabet. Tier oder Menschen dagegen fehlt endogenes *Insulin*, u. daher bewirkt therapeut. *Insulingabe* über den gerade notwendigen Bedarf hinaus die B. von Glykogen. — Der plötzl. Blutzuckerabfall nach *Insulin* bei normalen Tieren beruht nicht auf B. von Glykogen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 63—73. 1923. Toronto.)  
MÜLLER.

A. Sordelli, O. M. Pico und P. Mazzocco, *Wirkung des Insulins auf die physiologischen Wirkungen von Phlorrhizin*. Bei nüchternen Hunden mit  $D:N$  3,6 nach Phlorrhizin sinkt durch Insulin die Glykämie, die Diurese u. die totale Zuckerausscheidung. Die N-Ausscheidung sinkt auch, aber langsamer. — Der relativ höchste Stand der Glykosurie fällt mit dem tiefsten des Blutzuckers zeitl. zusammen. (C. r. soc. de biologie 90. 251—52. Buenos-Aires.) MÜLLER.

L. Ginati und C. T. Rietti, *Wirkung von Insulin auf die Zusammensetzung der Milch*. Bei Ziegen sinkt nach Insulin die Milchmenge, der Milchzucker nimmt ab, der Fettgehalt steigt stark u. bleibt mehrere Tage hoch. (C. r. soc. de biologie 90. 252—53. Buenos-Aires.) MÜLLER.

N. A. McCormick, J. J. Macleod und M. K. O'Brien, *Die Möglichkeit der Kontrolle der inneren Sekretion von Insulin durch den Vagusnerv*. Bei Hunden in Äthernarkose, die an sich schon hohen Blutzucker haben, erzeugte Vagusreiz rechts nach Durchschneidung des Plexus hepaticus in 5 von 8 Vers. geringen Blutzuckerabfall. Fall des Blutdrucks wurde verhindert durch Reizung unterhalb des Zwerchfells oder tief am Ösophagus. — Bei decerebrierten Katzen ist der Blutzucker durch dauernde Glykogenausschüttung aus der Leber so hoch, daß selbst enorme Insulindosen oft wirkungslos blieben, bisweilen allerdings relativ geringen Blutzuckerabfall bewirkten. — Die klarsten Ergebnisse lieferte Vagusreiz bei fast glykogenfreien Hunden (1 Tag Hunger u. Adrenalin). Vff. halten ihr Resultat, daß der Vagus die Insulinproduktion beeinflusst, noch nicht für ausreichend gesichert. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 57—62. 1923. Toronto.) MÜLLER.

P. J. Moloney und D. M. Findlay, *Chemische Eigenschaften von Insulin*. Insulin ist unl. in  $\text{CHCl}_3$ , Ä., PAc., Äthylacetat, Butylalkohol, Methylsalicylat,  $\text{CCl}_4$ , Terpentin, Äthylbenzoat; l. in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Kresolen, Eg., Formamid, saurem W., verd.  $\text{CuSO}_4$ ; teilweise l. in angesäuertem absol. A. — Bei Schütteln der wss. Lsg. geht mehr als 90% in Phenol oder Kresole über. Schüttelt man diese mit W. u. genügend Ä.,  $\text{CHCl}_3$  oder Methylsalicylat, so geht Insulin in W. zurück. — Aus Eg. wird es durch Ä. verdrängt. — *Fällungsrkt.*: verd. Lsgg.  $\text{FeCl}_3$ , Halbsättigung  $\text{NH}_4\text{}_2\text{SO}_4$ , Pikrinsäure. *Adsorption*: feuchtes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , Benzoesäure. — *Ausfrühen* zu 20—80% unabhängig vom isoelekt. Punkt. *Erhitzen* adsorbiert an Benzoesäure bis 120° ohne Verlust, bei 200° mit wenig Verlust. — Säuren sind im allgemeinen ohne Einfluß. Fünffach n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwächt stark. — *Alkalien*: Bei Zimmertemp. 2 Stdn.  $\text{pH}$  14 total,  $\text{pH}$  13 zum Teil zerstört,  $\text{pH}$  11 u. 12 nicht zerstört. Zimmertemp. 16 Stdn.  $\text{pH}$  13 zerstört. —  $\text{H}_2\text{O}$ , oder Na-Amalgam milde angewendet wirkungslos in saurer Lsg. — *Reinigung* durch Benzoesäure: Zu 1 l rohem wss. Pankreasextrakt 50 ccm 25% ig. Lsg. Natriumbenzoat. Ansäuern mit 12,5 ccm konz. HCl. Es muß ein bleibender Nd. entstehen. Dann 40 ccm 25% ig. Na-Benzoat + 10 ccm konz. HCl zur völligen Fällung ( $\frac{1}{2}$  des Insulins). Filtrat wieder mit 40 ccm + 10 ccm HCl. Filtrat zum dritten Male ebenso gefällt. — Auswaschen der Ndd. auf Filter mit gesätt. Benzoesäurelsg. Geringer Insulinverlust. Waschwasser kann wieder gefällt werden oder konz. u. gefällt. — Feuchter Nd. mit 80% A. gel., filtriert, in Vacuo konz. — Benzoesäure u. A.-Rest durch Ä. entfernt. (Trans. Proc. Roy. Soc. Canada 17. Sekt. V. 77—80. 1923. Toronto.) MÜLLER.

Julius Schmidt, *Aus dem Gebiet des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung*. (Vgl. S. 935 u. Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 138 ff.; C. 1923. III. 957.) Es werden weiterhin behandelt die Antheimintica, ferner der Geschmack von Salzen (Unters. von KIONKA u. STRÄTZ, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 241; C. 1923. I. 1047), Beziehungen zwischen Konst. u. Geruch (vgl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2867; C. 1911. II. 1684). (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 705; C. 1924. I. 935.) (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 513—17. 1923. Stuttgart.) SPIEGEL.



**Felix Gaisböck**, *Die Radix Primulae als Expektorans und Diureticum*. Die heimische Primuladroge stellt ein ausgezeichnetes Expektorans dar, unangenehme Nebenwirkg. wurden nicht beobachtet. Durch einfache Abkochung wird nur  $\frac{1}{2}$  des Saponingehaltes ausgenützt, besser ist Auskochung in alkal. W. Dekoktrückstand kann zu Mund- u. Gurgelwässern, evt. auch zu Waschmitteln verarbeitet werden. Nach der Primulamedikation konnte beim Menschen Saponin weder im Harn noch im Sputum nachgewiesen werden. (Klin. Wechschr. 3. 474—78. Innsbruck, Univ.)

FRANK.

**L. de Blicke und E. A. B. F. Baudet**, *Chlorkohlenstoff als Wurmmittel bei Pferden*. Im Gegensatz zu DEMNITZ (vgl. Dtsch. tierärztl. Wechschr. 31. 573; C. 1924. I. 1691.) berichten Vf. über sehr gute Erfolge mit  $\text{CCl}_4$ ; der von DEMNITZ erwähnte Todesfall bei einem Pferde wird nicht dem  $\text{CCl}_4$ , sondern vielleicht einer zu hohen Dosierung oder der Verwendung einer ungeeigneten Sonde zuzuschreiben sein. Es wäre bedauerlich, wenn das billige u. gut wirkende Mittel aus der Reihe der Anthelmintica gestrichen würde. (Dtsch. tierärztl. Wechschr. 32. 128—30. Utrecht, Tierärztl. Hochschule.)

FRANK.

**John A. Fordyce, Isadore Rosen und C. N. Myers**, *Quantitative Syphilisstudien vom klinischen und biologischen Standpunkt*. I. *Analytische Methoden*. II. *Normalarsengehalt*. III. *Arsengehalt in Schuppen, Blut und Urin bei arsenigen und nichtarsenigen Eruptionen*. IV. *Arsengehalt im Blut in verschiedenen Intervallen nach intravenösen Salvarsaminjektionen*. Der erste Teil behandelt die Ausführung der Analysen nach GUTZEIT u. MARSH-BERZELIUS. — II. As findet sich bei vielen n. Menschen in Blut, Harn, Haar u. Milch, abhängig von Nahrung usw. — III. Ist die Ausscheidung von organ. As-Verbb. gestört, so genügt ihre Ablagerung in den Hautschichten, um Reizungen u. Ödem hervorzurufen, das die Hautfunktionen stört u. Hautschälung verursacht. Bei 22 nach As-Injektion schuppenden Patienten fanden Vf. in 20 Fällen in den Schuppen 0,123—315,9 mg As, in 2 Fällen nichts, bei 6 nichtsyphilit., aber nach  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder Kakodylat schuppenden Spuren bis 1,63 mg. Das Blut war oft As-frei, Harn As-haltig. — IV. Schon unmittelbar nach Ende der Injektion haben 60% des injizierten Salvarsans den Blutstrom verlassen. Im Laufe eines Tages wird der As-Gehalt im Blute allmählich niedriger, steigt dann wieder u. fällt allmählich wieder ab. Bei As-Idiosynkrasie fanden sich abnorm hohe u. abnorm niedrige Werte. (Amer. Journ. of the med. sciences 164. 492—513. 1922; Arch. of internal med. 31. 739—57; Amer. Journ. of syphilis 7. 209—24. 225—86. 1923. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 151—53. 1924. Ref. WOLFF.)

SPIEGEL.

**M. Oppenheim**, *Über Versuche der internen Syphilisbehandlung mit Stovarsol*. Vf. fand, daß *Stovarsol* (Acetyloxyaminophenylarsenige Säure) intern gegeben schon in einer Dosis von 0,25 g spezif. wirkt, bei 0,75 g pro die keine Schädigungen macht u. auf Spirochäten u. syphilit. Erscheinungen ebenso stark wirkt wie Hg, Bi u. Salvarsan. (Wien. klin. Wechschr. 37. 291—93. Wien, Wilhelminenspital.)

FRANK.

**Kühn**, *Über die Verträglichkeit des Dijodyl „Riedel“*. Das *Dijodyl* zeigte bei guter Wirkg. eine sehr gute Verträglichkeit. (Dtsch. med. Wechschr. 50. 82—83. Badolstadt.)

FRANK.

**Bing**, *Über die Verwendbarkeit des Dicooids anstelle anderer Mittel der Morphingruppe*. Die Dosierung der Tabletten zu 0,01 g erscheint zu hoch, gegen Hustenreiz genügen 0,005 g. Beim *Dicooid* tritt Gewöhnung ein, aber nicht so stark wie beim Morphin. (Dtsch. med. Wechschr. 50. 306. Berlin, Charité.)

FRANK.

**H. Maendl**, *Zur diagnostischen Verwendbarkeit der Löwensteinschen Tuberkulinsalbe*. Die *Löwensteinsche Tuberkulinsalbe* wurde nur an sicheren, positiv allerg. Tuberkulosen aller Grade geprüft. Sie ergab in fast 100% der Fälle

positive Rk. Schädigungen wurden nicht beobachtet, die Stärke der Rk. ist ziemlich gleich der des *Ektebin*. Es ist billiger als letzteres u. läßt sich leichter einreiben. (Wien. klin. Wchschr. 37. 313—15. Grimmenstein, N.-Oe., Heilanstalt.) FRANK.

**Ernst Wiechmann**, *Zur Frage des Stoffwechsels der Krebszellen. Zugleich Bemerkung zu der Arbeit von Neuschloß.* (Vgl. NEUSCHLOSS S. 1232.) In einem Falle von Meningealcarcinom, bei dem in vivo Tumorzellen im Liquor nachgewiesen wurden, enthielt der Liquor nur 15% des Plasmaszuckers statt n. 60%. Genau wie in einer zuckerhaltigen Bingerlag. Carcinomzellen Zucker spalten, um Energie zu gewinnen, verfahren sie mit dem Liquor. (Klin. Wchschr. 3. 481—82. Köln, Univ.) FRANK.

**Leonard G. Rowntree**, *Wasservergiftung.* Beschreibung der bei Tieren nach konsequenter Zufuhr größerer Wassermengen auftretenden Erscheinungen u. post-mortalen Befunde. Für die beobachteten zentralen Symptome macht Vf. in erster Linie eine Steigerung des intrakraniellen Druckes (bei einem Hunde festgestellt) verantwortlich. Dehnung des Magens, Resorption von Verdauungsprodd. oder Beteiligung der Leber kommen als wesentliche Ursachen nicht in Betracht. Nach Unterbindung der Ureter gelang die Wasservergiftung am Hunde nicht, auch nicht bei Einguß entsprechender Wassermengen in Duodenum oder Rectum. Intravenöse Zufuhr von fast  $\frac{1}{5}$  des Körpergewichtes an Leitungsw. innerhalb  $2\frac{1}{2}$  Stdn. bewirkte Hämolyse, aber keine eigentliche Vergiftung. Die Symptome dieser wurden durch intravenöse Injektion von hypert. NaCl-Lsg. stets gebessert. (Arch. of internal med. 32. 157—74. 1923. Rochester, MAYO Fund; Ber. ges. Physiol. 23. 150. Ref. HEUBNER.) SPIEGEL.

**S. Seelig**, *Ein Beitrag zur Kasuistik der Bleivergiftungen.* Chron. Vergiftung infolge häufiger Benutzung eines Löffels, in dem vom Bleischmelzen ein Klumpen Pb haften geblieben war. Im Blutbefund besonders starke Eosinophilie ohne sonstige Schädigungszeichen. (Klin. Wchschr. 3. 583—84. Berlin, Charité.) SP.

**Luigi Ponticaccia**, *Die experimentelle Benzolvergiftung in Beziehung zur normalen und pathologischen Leukolyse.* Die Resistenz von Kaninchen gegen Bzl. ist bei n. u. entmilzten Tieren kaum verschieden. In vitro werden Leukocyten noch langsamer zerstört als Erythrocyten, in vivo zeigt sich aber nach der 1. u. 2. Injektion rapider Leukocytensturz zu einer Zeit, wo das Knochenmark noch funktions-tüchtig ist. Extrakte von Leber u. Knochenmark (nicht von Milz) der Benzoltiere wirken stärker leukolyt. als solche von n. Tieren, die leukolyt. Substanzen sind nicht thermolabil. Bei fortschreitender Vergiftung verschwindet die leukolyt. Kraft u. tritt die Schädigung des Knochenmarks in den Vordergrund. (Giorn. di clin. med. 4. 361—79. 1923. Parma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 23. 157—58. Ref. RENNER.) SPIEGEL.

## G. Analyse. Laboratorium.

**W. E. Forsythe**, *Ein Vergleich von Temperaturskalen.* Vf. berichtet über Verss. zwecks Vergleich der in verschiedenen amerikan. u. engl. Untersuchungslaboratorien benutzten Hochtemp.-Skalen. Die Temp. von einigen W-Lampen wurden mit einem opt. Pyrometer unter Benutzung einer roten Glasplatte gemessen. Die gute Übereinstimmung der einzelnen Messungen zwischen 1400° K u. 2700° ist aus einer Tabelle ersichtlich. (Astrophys. Journ. 58. 294—302. 1923. Cleveland.) K. WOLF.

**H. G. Becker**, *Verhinderung des „Stoßens“ während der Vakuumdestillation.* Das Destillationsgefäß besteht aus 2 Teilen, dem eigentlichen Kolben, der schräg gestellt wird, u. einem eingeschlifenen, im Winkel von 45° gebogenen (so, daß der obere Teil senkrecht steht) Verlängerungsrohr mit seitlichem Ansatz, dessen Schliffstück durch einen Kragen vor zu starkem Eintreiben durch den Außendruck ge-



schützt ist. Auf den Hals des eigentlichen Kolbens ist mittels Gummistopfens eine Rollo aus Al aufgesetzt, die mit einem kleinen Elektromotor verbunden ist, so daß der eigentliche Kolben um den gut gefetteten Schliff rotiert. (Journ. Chem. Soc. London 125. 460—61.)

SPIEGEL.

Walter Murray, *Hilfsmittel für Gasheizungsthermostaten*. Die Vorr. dient dazu, die Ungleichmäßigkeit zu vermeiden, die bei den üblichen Thermoregulatoren durch Haften des Hg an der Wandung zustandekommen. 2 Trockentürme (A u. B), deren untere Tuben durch ein Rohr verbunden sind, enthalten W., B ist oben offen, A durch einen Stopfen verschlossen, durch den das Gaszuführungs- u. das zum Regulator führende Gasabführungsrohr gehen; ersteres ist unten verengt u. leicht geschliffen, u. hier spielt das kugelförmige Ende eines aus dünnem Glase gefertigten u. mit Hg im unteren Teile beschickten Schwimmers. Ist der Gasdruck in A hoch, der Stand des W. demnach niedrig, so sinkt der Schwimmer u. schließt die Gaszufuhr, um, sowie durch den Brenner wieder Gas abgesaugt ist, sie wieder freizugeben. Dadurch werden ständige Schwankungen des Gasstromes hervorgerufen, die die Oberfläche des Hg im eigentlichen Regulator in ständiger Bewegung halten. (Journ. Chem. Soc. London 125. 461—62. Edinburgh, Univ.) SP.

A. Lassieur, *Schaltung zur Elektrolyse mit veränderlicher Spannung*. Die Batterie ist durch einen Regulierwiderstand R geschlossen; vor dem Widerstand zweigt sich die Leitung zur Anode ab, die ein Ampèremeter enthält. Die Stromzuführung zur Kathode erfolgt durch den Schieber von R. Mit der Kathode ist eine Hilfelektrode (Hg unter einer Lsg. von KCl oder KNO<sub>3</sub>) durch ein Millivoltmeter u. einen Widerstand von 25000  $\Omega$  verbunden. Ein Röhrchen verbindet die Fl. der Hilfelektrode mit dem Elektrolyten. Zur Trennung mehrerer Metalle vergrößert man mit Hilfe von B das Potential, bis eins der Metalle anfängt, sich auszuscheiden, liest das Millivoltmeter ab u. sorgt durch Regulierung von R dafür, daß die Spannung nicht steigt. Die Stromstärke beträgt anfangs ca. 2—3 Amp., sinkt aber sehr schnell, oft auf 0,1 Amp. nach 20 Min. Ist die Abscheidung des einen Metalls quantitativ, so erhöht man die Spannung bis zur Abscheidung des zweiten. Vf. konnte auf diese Weise zu einer Trennung von Cu u. Bi gelangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1114—16. 1923.)

HERTER.

H. W. Brownson, *Brinellhärtewerte*. Eine Zusammenstellung der Belastungsbedingungen, unter denen Härtewerte bestimmt sind. Vorschlag, Normalien für die Belastung bezogen auf den Kugelquerschnitt einzuführen. (Journ. Inst. Metals 30. 69—70. 1923.)

SACHS.

G. Sachs, *Einfluß der Probenhöhe auf den Stauchversuch*. Der Einfluß abnehmender Probenhöhe äußert sich bei bildsamen Körpern in der schnell verlaufenden Spannungszunahme, die zur Erreichung der gleichen Formänderungen erforderlich ist. Bei zu Bruch gelangenden Stoffen nehmen außerdem Bruchlast, Bruchspannung u. Bruchformänderung zu. Bei sehr niedrigen Körpern wird ein Bruch überhaupt fraglich. Die Bruchform ändert sich mit der Probenhöhe. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 55—58. Breslau, Techn. Hochsch.)

ULMANN.

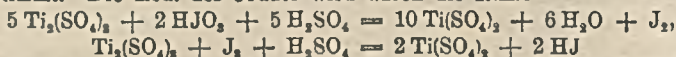
## Organische Substanzen.

A. Kling und A. Lassieur, *Nachweis von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol*. Vf. haben bereits (Chimie et Industrie 10. 44; C. 1923. IV. 761) die direkte Anwendung der Rk. von DENIGÈS zum Nachweis von CH<sub>3</sub>.OH in denaturiertem Branntwein beschrieben, beruhend auf Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> u. Rk. des gebildeten CH<sub>2</sub>O mit Schiffischem Reagens. Dazu wird folgendes bemerkt: Reiner A. liefert unter den eingehaltenen Bedingungen keine Färbung, solcher mit 1% CH<sub>3</sub>.OH deutliches Violett, bei 3% sehr intensiv. Erhöht man die Anfangskonz. der wss. Fl. von 1% auf 5 oder 10%, so gibt auch A. eine Färbung. Das

gleiche ist der Fall bei Benutzung der Vorschriften von SIMMONDS (Analyst 37. 16; C. 1912. I. 754). Die Grenze des Nachweises bei obiger Methode ist somit bei 1%  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Die Methoden mit *Morphin* u. *Apomorphin* sind nicht spezif., die Rkk. mit *Guajacol* u. *Gallussäure* (vgl. PFYL, REIS u. HANNER, Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 42. 218; C. 1922. II. 584) traten mit jedem für die Vff. erhältlichen Methylalkohol auch ohne Oxydation ein, während nach Behandlung von solchem mit  $\text{NaHSO}_3$  die Rk. mit Schiffschem Reagens erst nach Oxydation erfolgte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1006—9.) SPIEGEL.

David Stiven, *Notiz über die Wirkung von Na-Trichloroacetat auf die Reduktion von Kupferlösungen durch Glucose*. Die Anwendung von trichloressigsäurem Na als Eiweißfällungsmittel vor Glucosebest. mit einer der Cu-Reduktionsmethoden ist zu vermeiden. Es bildet sich eine unbeständige organ. Cu-Verb. der Trichloressigsäure, in der das Cu nicht reduzierbar ist. (Biochemical Journ. 18. 19—21. Dundee, Univ. Coll.) WOLFF.

W. S. Hendrixson, *Elektrometrische Titration von Jodat, Bromat, Chlorat, Ferricyanid mit Titansulfat*. Bzgl. der Methoden u. des App. vgl. HENDRIXSON u. VERBECK (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2382; C. 1923. II. 942). Jodat, Bromat u. Chlorat wurden bei Zimmertemp. elektrometr. durch Zusatz von Ti-Salz bis zum Endpunkt titriert, d. h. ohne mit einem Oxydationsmittel zurücktitrieren zu müssen. Jodat wird am besten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Bromat u. Chlorat sowohl in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als auch in HCl bestimmt. Die Red. des Jodats wird durch die Rkk.:



wiedergegeben, dementsprechend zeigt die Spannungskurve zwei scharfe Potentialabfälle. Die Kurven der andern Salze haben ein ähnliches Aussehen. Ferricyanid wird mit  $\text{Ti}^{+++}$  ebenso titriert wie jedes  $\text{Fe}^{+++}$ -Ion. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2013—17. 1923. Grinnell [Iowa]) JOSEPHY.

F. Perclabosco, *Nachweis und Bestimmung der Rhodanate in Gegenwart von Ferrocyaniden*. Die Ferrocyanide werden mit einem Überschuß von  $\text{FeCl}_3$  gefällt, filtriert, mit 0,5%ig. KCl-Lsg. ausgewaschen, Filtrat + Waschwässer auf 500 verd. u. durch colorimetr. Vergleich das Rhodanat bestimmt, indem man in einem 2. Zylinder zu 10 ccm 5%ig.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., verd. auf 500 ccm, tropfenweise aus einer Bürette eine 1%ig.  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lsg. bis zur Farbgleichheit zufließen läßt. In techn.  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  wurden mit diesem Verf. 0,27—0,65% Rhodanat gefunden. (Annali Chim. Appl. 13. 346—48. 1923. Palermop.) OHLE.

#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Herbert William Sonthgate, *Notiz über die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile im Blut durch Destillation mit besonderer Berücksichtigung der des Alkohols*. Genaue Angabe eines App. mit Abb. Die Methode der Best. schließt sich an die von J. PRINGSHEIM (Biochem. Ztschr. 12. 155; C. 1908. II. 966) an. (Biochemical Journ. 18. 101—4. Sheffield, Univ.) WOLFF.

Erich Goetze, *Die Bestimmung der Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen in vereinfachter Form*. Vf. führt die Unters. gleich in der bekannten LIEBERG'schen Tuberkulinspritze mit Verwendung eines kleinen Metallfußes aus. Dies ermöglicht sowohl das Ablesen der LINZENMEIER'schen Senkungszeit von 18 mm wie auch das Ablesen nach einzelnen Stdn.; es wird eine gute Übersicht über den Gesamtverlauf der Senkung erzielt. (Klin. Wchschr. 3. 507—9. Spremberg.) FRANK.

S. Aufrecht, *Über die Bestimmung des Eiweißes im Harn mittels des Zentrifugierverfahrens und über andere Eiweißbestimmungsmethoden*. Übersicht über eine Reihe von Methoden zur Best. von Eiweiß im Harn. Verf. empfiehlt eine Schnell-



methode, er verwendet das Eßbachsche Verf. u. beschleunigt die Abscheidung des Eiweißes durch Zentrifugieren (3 Min. lang bei etwa 3000 Umdrehungen pro Min.). Der Nd. bildet eine dichte, homogene Masse u. kann an einer an dem Röhrchen angebrachten Skala abgelesen werden. Bei abnorm hohem Eiweißgehalt ist der Harn im Verhältnis 1:9 zu verdünnen. Es sind nur Albuminometer mit richtiger Skala (Herst. Fa. GOEDECKE, Berlin N) zu verwenden. (Dsch. med. Wchschr. 50. 81—82. Berlin.)

FRANK.

Th. Sabalitschka und G. Kubisch, *Das Verhalten von Phenolphthalein gegenüber Natriumbicarbonat und die Phenolphthaleinprobe des Arzneibuchs*. Bei der Prüfung des NaHCO<sub>3</sub> auf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sind die vorgeschriebenen Mengenverhältnisse genau einzuhalten. Die Forderung der Arzneibücher, daß eine NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. durch Phenolphthalein nicht gerötet werden darf, muß aufgegeben werden. Man kann die Probe beibehalten, müßte aber sagen, daß dabei nur eine schwache Rötung eintreten darf. Auch reinstes NaHCO<sub>3</sub> gibt stets schwache Rotfärbung. Durch größere Mengen NaHCO<sub>3</sub> kann die Rotfärbung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Phenolphthalein vollkommen aufgehoben werden. Man wird die Phenolphthaleinprobe nicht als Prüfung auf geringen Gehalt des NaHCO<sub>3</sub> an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> betrachten dürfen, sondern zur Unterscheidung beider Salze benutzen. Ein Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gehalt des NaHCO<sub>3</sub> wurde durch die von den Arzneibüchern vorgeschriebene Best. des Glührückstandes erkannt werden; daher fragt es sich, ob man nicht lieber auf die Phenolphthaleinprobe ganz verzichten soll. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 161—64. 179—81. Berlin-Dahlem, Pharm. Inst.)

DIETZE.

O. P. A. H. Schaap, *Beitrag zur Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao und von Santonin in Flores Cinae*. Durch ZnSO<sub>4</sub> wird das Theobromin vollständig aus Theobromin-Ca abgeschieden, weniger bewährte sich MgSO<sub>4</sub>. Best.: 5 g Kakao-pulver (10 g Kakaobohnenpulver, Schokolade oder Kakaoschalen) + 25 bis 30% gelöschtem CaO u. W., bis zur Breib., am folgenden Tage dann mit 150—200 ccm W. in Kolben überführen auf sd. W.  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stdn. erwärmen, auf 10 g Substanz 9,2 bis 11,0 g kryst. ZnSO<sub>4</sub> bis Ausflockung zusetzen, nach 10 Minuten abaugen mit 100 ccm W. h. auswaschen, Filtrat auf h. W. zur Trockne dampfen. Rückstand mit Sand verreiben, dreimal  $\frac{1}{4}$  Stde. mit Chlf. auskochen, filtrieren, verdampfen, Rückstand wägen. Abtrennung des Coffeins durch Stehenlassen mit k. Bzl. — Ähnliche Santoninbest.: 5 g getrocknetes Wurmkraut mit 1,5 g gelöschtem CaO verreiben, W. zusetzen, 24 Stdn. stehen lassen, mit 100 ccm W. im Kolben  $\frac{1}{4}$  Stde. kochen, 5,5 g ZnSO<sub>4</sub> (kryst.) zusetzen 10 Minuten weiter sd., abaugen, Rückstände mit 100 ccm W.  $\frac{1}{4}$  Stde. auskochen. Filtrate mit 3 ccm 30% ig. Essigsäure auf freier Flamme dann auf sd. W. verdampfen, nach Übergießen mit 25 ccm W. abermals verdampfen. Dann 10 ccm W. + 2 g CaCO<sub>3</sub> + Sand zusetzen, verdampfen, Rückstand mit 50 ccm Chlf. 2 Minuten schütteln, 40 ccm Filtrat verdampfen, Chlf. schließlich abblasen, in 5 ccm CH<sub>3</sub>OH w. lösen, 35 ccm W. von ca. 60° zufügen, 24 Stdn. stehen lassen. Krystalle auf Filter (6 cm) sammeln, mit 2 × 5 ccm W. waschen, bei 100° trocknen. Gewicht + 16 mg (für Löslichkeit in CH<sub>3</sub>OH) = Santonin in 4 g Substanz. (Pharm. Weekblad 61. 274—80. Wormerveer.) GROSZPFLD.

## H. Angewandte Chemie.

### II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Umberto Pomilio, *Die Dämpfe in der chemischen Industrie im Verhältnis zur Arbeits- und öffentlichen Hygiene*. Sammelbericht über die italien. Industrien, welche schädliche Gase u. Dämpfe produzieren, die Möglichkeiten der Schädigungen, Ab-

wehrrmittel u. gesetzliche Vorschriften. (Atti I. Congr. naz. Chim. pur. ed appl. 1923. 372—83. Sep.) GRIMME.

Edward F. White, *Die Anwendung von inertem Gase zur Verhütung von Explosionen*. Vf. beschreibt eine *Generatorenanlage* zur Erzeugung eines Gemisches von CO<sub>2</sub> u. N u. ferner einen App. zur Unters. von S-Staubexplosionen u. führt einige Beispiele an. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 513—15. 1921.) FRANCKENST.

L. J. Trostel und H. W. Frevert, *Die unteren Konzentrationsgrenzen von Staubexplosionen in Luft*. Die einzelnen Methoden zur Best. der Explosionsfähigkeit von Getreide-, Zucker-, Schwefel- u. Kohlenstaub werden beschrieben u. die Ergebnisse in Tabellen mitgeteilt. (Chem. Metallurg. Engineering 30. 141—46. Washington [D. C.]) FRANCKENSTEIN.

Thiele, *Zur Bleigefährdung in den Schriftgießereien*. Nach Unters. der Sachs. Landesstelle f. öffentl. Gesundheitspflege wurden in 34 Staubproben aus 29 Betrieben bis zu 22,5% Pb festgestellt. In eigentlichen Schriftgießereien mit bis 50 u. mehr Gießplätzen kann die Pb-Gefährdung bei einwandfreier Raumgestaltung, Belüftung u. Reinhaltung sehr gering sein. So wurden in einem Betriebe mit 58 Gießspannen u. ohne Abzug, nachdem der Raum 4 Wochen vor der Staubentnahme geweißt u. gestrichen war, nur 0,17% Pb gefunden. Der bloße Augenschein über die Reinlichkeit der Betriebe genügt nicht zur Beurteilung, da im Staub aus ausdrücklich als sauber bezeichneten Werkstätten bis zu 13,6% Pb gefunden wurde. Das wichtigste ist die tatsächlich stattgefundene vorschriftsmäßige Reinigung, am besten Weißung oder Anstrich. Stereotypiebetriebe zeigen die gleichen Verhältnisse, speziell solche, in denen die Bearbeitung von Hand erfolgt. Überall im Raume wurden Pb-Teilchen gefunden. (Münch. med. Wechschr. 71. 399. Dresden.) FRANK.

Eduard Zopf, *Selbsttätige Feuermelder für die Textilindustrie*. Der Inhalt der Abhandlung deckt sich mit den Ausführungen von HEIDEN (vgl. S. 1080.) (Ztschr. f. ges. Textilind. 26. 429—30.) SÜVERN.

Thomas M. Rector, *Die Absorption von Kampfgasen durch Gummi und gummierte Gewebe*. Gummi und gummierte Gewebe absorbieren kleine Mengen von Kampfgasen aus der Luft äußerst schnell. Aber auch bei größeren Mengen ist der Absorptionsgrad groß genug. In Frage kommen dabei nur im Gummi l. Gase, wie es Phosgen, Chlorpikrin u. Senfgas sind. Um aller kleinste Mengen Chlorpikrin in der Luft quantitativ zu bestimmen, hat Vf. ein physiolog. Verf. ausgearbeitet, darauf beruhend, daß bei Mengen über 2 pro Million in der Luft das menschliche Auge eine gewisse Zeit, nachdem es derartiger Luft ausgesetzt ist, sich unwillkürlich schließt. Diese Zeit ist proportional der Konz. des Chlorpikrins u. bei derselben Versuchsperson immer dieselbe. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1132—34. 1923. New York.) PIRCK.

Alexander Bernhard Dräger, Lübeck, *Luftreinigungseinsatz für Atmungsgeräte*. Zwischen 2 Siebplatten sind hohlzylindr. Füllkörper von 10—15 mm Höhe u. etwa gleichem Außendurchmesser in regelloser Schichtung angeordnet, deren Wandstärke etwa  $\frac{1}{5}$  ihrer Höhe beträgt. Diese Füllkörper bestehen entweder nur aus Absorptionsmasse (NaOH oder KOH) für die zurückzubaltenden Bestandteile der Atemluft oder einer Mischung der ersteren mit aufsaugend wirkenden Stoffen, wie Fließpapier, Holzmehl, Kieselgur usw. (Oe. P. 94816 vom 28/6. 1922, ausg. 10/11. 1923.) KÜHLING.

Arthur Eichengrün, Berlin-Grünwald, *Verfahren zur Verhinderung der Entzündung leicht brennbarer Gegenstände und zur Erstickung von Bränden* nach D. R. P. 355107 dad. gek., daß man neben NH<sub>4</sub>Br andere schwerflüchtige NH<sub>4</sub>-Salze organ. oder anorgan. Säuren anwendet. Um ein vollständiges Austrocknen



der NH<sub>4</sub>Br-Imprägnierungen zu verhindern, behandelt man die zu schützenden Gegenstände gleichzeitig mit Stoffen, die die Luftfeuchtigkeit anziehen, oder man setzt solche Stoffe dem NH<sub>4</sub>Br zu. — Man tränkt z. B. mit einer Lsg. von NH<sub>4</sub>Br, der etwa 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>-Phosphat usw. u. MgCl<sub>2</sub>, Glycerin, Milchsäure usw. zugesetzt sind. (D. R. P. 390840 Kl. 8k vom 11/8. 1922, ausg. 23/2. 1924. Zus. u. D. R. P. 355107; C. 1922. IV. 559.)

FRANZ.

Albert Boecler, Malmö, Schweden, *Vorrichtung zur Einführung von Feuerungsgasen als Schutzgas in Maschinen, insbesondere zum Imprägnieren von Geweben mit flüchtigen feuergefährlichen Lösungsmitteln*, dad. gek., daß der Antrieb der die Feuerungsgase zuführenden Pumpe unter der Einw. eines Zeitschalters steht, der beim Ein- u. gegebenenfalls auch beim Ausrücken der Maschine in Gang gesetzt wird. (D. R. P. 391130 Kl. 8a vom 10/12. 1920, ausg. 5/3. 1924.)

FRANZ.

Standard Oil Company, Bayone, übert. von: George Howard Linley Kent, Elizabeth, *Feuerlöschmittel*. Es wird ein Schaum erzeugt durch Vermischen einer ein Fe- u. ein Al-Salz enthaltenden Lsg. u. der Lsg. eines Carbonats, von denen eine ein Salz einer der Sulfosäuren enthält, welche sich bei der Reinigung von Mineralölen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bilden. (Can. P. 232771 vom 16/10. 1922, ausg. 17/7. 1923.)

KÜ.

## V. Anorganische Industrie.

J. W. Mc David, *Die Dampfspannungen rauchender Schwefelsäure und deren Verwendung für das Problem der Absorption von Schwefeltrioxyd*. Im techn. Betrieb hört bei 98,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Absorption von SO<sub>2</sub> wegen der dann maßgebend werdenden Dampfspannung der SO<sub>2</sub> auf. Enthält beim Arbeiten mit Gegenstromprinzip der letzte Kessel, dem das reiche SO<sub>2</sub>-Gas zugeführt wird, weniger als 97%, so treten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nebel auf, die schwer zu absorbieren sind. Plan des Vf. ist das Studium dieser Verhältnisse, ihre theoret. Erklärung u. Anwendung auf die Praxis. Er mißt die Dampfspannungen des SO<sub>2</sub> aus Oleum, indem er Röstgas mit konstantem aber verschiedenem SO<sub>2</sub>-Gehalt u. Luft über Katalysatoren leitet u. das Abgas, dessen Konz. an SO<sub>2</sub> durch die SO<sub>2</sub>-Menge festliegt, durch einen Absorptionsturm bei wechselnder Temp. führt (dessen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> laufend analysiert wird), bis seine Konz. konstant, d. h. Gleichgewicht erreicht ist. Vf. gibt Tabellen u. Kurven, die diejenige Maximalkonz. des Oleums abzulesen gestatten, die bei bestimmten Temp. mit bestimmten Gasgehalten an SO<sub>2</sub> erreichbar sind. Aus den Kurven kann man berechnen, wieviel Absorptionskessel für gegebene SO<sub>2</sub>-Mengen in gegebener Gaskonz. nötig sind u. welche Temp. u. Säurestärken in den einzelnen Kesseln die günstigsten sind. Einige Beispiele werden durchgerechnet, in anderen die Richtigkeit der Rechnung in einer Großbetriebsanlage geprüft. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 57—61.)

DANNEEL.

Georges Truffant, *Die biologische Fixierung des Luftstickstoffs und die Löslichmachung von organisch gebundenem Stickstoff durch gewisse Bodenbakterien*. Zusammenfassende Erörterung der bisher auf diesem Gebiete gewonnenen Erkenntnisse an Hand zahlreicher Abbildungen u. von Mikrophotographien von Bodenbakterien. (Chimie et Industrie 9. 1094—1108. 1923.)

RÜHLE.

La Société Anonyme de Produits Chimiques Etablissements Malétra, Petit-Quevilly, Frankreich, übert. von: Laurent Emile Marie Trevox, Petit-Quevilly, *Sulfate*. (A. P. 1484587 vom 24/5. 1921, ausg. 19/2. 1924. — C. 1921. IV. 640.)

KAUSCH.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Tschecho-Slovakei, *Schwefelsäure*. (F. P. 564930 vom 9/4. 1923, ausg. 15/1. 1924. Tschech.-Slov. Prior. 10/4. 1922. — C. 1924. I. 951. [E. P. 195960.]

KAUSCH.

Verein für Chemische und Metallurgische Produktion, Tschecho-Slowakei, *Chemische reine Salzsäure*. (F. P. 564963 vom 10/4. 1923, ausg. 16/1. 1924. Tschech. Slov. Prior. 12/4. 1922. — C. 1923. IV. 399. [E. P. 196258.]) KAUSCH.

Yves Hippolyte Marie le Monies de Sagazan, Frankreich, *Apparat zum Binden von Ammoniak*. In das eine Ende eines mit einer Schraube ohne Ende oder dgl. versehenen Rohres wird Superphosphat u. von der anderen Seite her NH<sub>3</sub>-enthaltendes Gas eingeleitet. (F. P. 564562 vom 7/7. 1922, ausg. 5/1. 1924.) KAUSCH.

George Royston, England, *Automatischer Neutralisierapparat zum Neutralisieren von Ammonsulfat*. (F. P. 564900 vom 5/4. 1923, ausg. 14/1. 1924. — C. 1923. II. 1022.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: Simon Streicher, Stuttgart), *Gewinnung von reinem Ammoniumchlorid beim Ammoniak-sodaverfahren*, dad. gek., daß man die Ammoniak-sodalauge zunächst mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt u. durch Kühlung einen großen Teil des NH<sub>4</sub>Cl in reiner Form abscheidet, worauf behufs weiterer Gewinnung von NH<sub>4</sub>Cl NaCl zugefügt u. gegebenenfalls abermals gekühlt wird, wobei die zuzusetzende Menge von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. NaCl so bemessen werden, daß die Lauge eine für einen neuen Sodaprozeß geeignete Zusammensetzung erhält. (D. R. P. 392036 Kl. 12k vom 5/5. 1921, ausg. 15/3. 1924.) KAUSCH.

James Riddick Partington, Lostock Gralam, Engl. und Eric Keightley Rideal, London, *Nitrate*. (Os. P. 94993 vom 28/10. 1919, ausg. 26/11. 1923. E. Prior. 29/11. 1917. — C. 1923. IV. 642.) KAUSCH.

Bayerische Stickstoffwerke Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Azotierung der Carbide*. (Os. P. 94996 vom 24/4. 1922, ausg. 26/11. 1923. D. Prior. 29/4. 1921. — C. 1924. I. 1086.) KAUSCH.

Diamond State Fibre Company, Elsmere, Del., übert. von: James Mc Intosh, Norristown, Pa., *Kohle*. Man pergamentisiert vegetabilisches, faseriges Material, erhitzt es bei höherem Druck, wäscht die pergamentisierenden Chemikalien aus u. verkohlt das gewaschene Prod. (A. P. 1482939 vom 24/6. 1921, ausg. 5/2. 1924.) KAUSCH.

Algemeene Norit Maatschappij, Holland, *Aktive Kohle*. (F. P. 565290 vom 20/4. 1923, ausg. 23/1. 1924. — C. 1923. II. 727.) KAUSCH.

Arthur Knöpflmacher, Wien, *Hochaktive Entfärbungskohle*. (Os. P. 95315 vom 4/12. 1915, ausg. 27/12. 1923. — C. 1923. IV. 196.) KAUSCH.

Carbic Limited, England, *Kuchen aus Calciumcarbid*. (F. P. 565374 vom 23/4. 1923, ausg. 25/1. 1924. E. Prior. 21/7. 1922. — C. 1924. I. 1251. [E. P. 205580.]) KAUSCH.

Robert Illig, Krümmel, Post Geesthacht a. Elbe, *Aufbereitung von Steinsalz*, dad. gek., daß das Steinsalz zwecks Trennung der feinen Krystalle von den gröberen einem Schlammprozeß in einer für NaCl indifferenten wss. Fl. von hoher D. unterworfen wird, z. B. konz. Legg. der Salze der Alkalien, Alkalierden u. des Mg. (D. R. P. 392089 Kl. 12l vom 21/9. 1920, ausg. 15/3. 1924.) KAUSCH.

Alexandre Pedemonte, Frankreich, *Aluminiumsalze*. Man bringt in eine Al-Salzlsg. (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> usw.) Al ein, das sich unter Fällung von Fe, Ti, Vd usw. löst. Freie Säure u. Erhitzen befördern die Rk. (F. P. 564883 vom 26/7. 1922, ausg. 14/1. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: Robert Suchy u. Josef Michel, Griesheim a. M.), *Herstellung von hellgrünem Chromoxyd* durch Abbrennen von Gemischen von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. S, gegebenenfalls unter Zusatz von Oxydationsmittel, dad. gek., daß man der Mischung der Ausgangsstoffe be-



stimmte Mengen des Reaktionsprod. beimgemischt. (D. R. P. 392289 Kl. 12m vom 5/9. 1922, ausg. 18/3. 1924.) KAUSCH.

Adolphe Jouve und André Helbronner und Société Hydro-Electrique Metallurgique du Palais, Paris, *Elektrolytische Darstellung von Chromaten und Bichromaten der Alkalien*. (D. R. P. 392290 Kl. 12m vom 16/3. 1922, ausg. 18/3. 1924. F. Prior. 17/3. 1921. — C. 1924. I. 509.) KAUSCH.

Acme White Lead and Color Works, Detroit, Mich., übert. von: John W. Schumacher, Detroit, *Bleiverbindungen*. Zu in W. suspendierter Bleiglätte setzt man  $\text{HNO}_3$  u. dann  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. zwar beide Säuren in einer Gesamtmenge, die hinreicht, die gesamte Bleiglätte in ein bas. Bleisalz überzuführen. Dann rührt u. erhitzt man bis zur Beendigung der Rk. (A. P. 1484088 vom 18/10. 1920, ausg. 19/2. 1924.) KAUSCH.

Frank Edward Elmore, Three Fields, Boxmoor Herts, Engl., *Technisch chloridfreies Bleisulfat*. (Oe. P. 95166 vom 14/6. 1920, ausg. 10/12. 1923. E. Prior. 6/7. 1918. — C. 1922. II. 140 [D. R. P. 343076].) KAUSCH.

Josef Crosfield and Sons, Limited, England, *Regenerierung von basenaustauschenden Stoffen*. (F. P. 565226 vom 18/4. 1923, ausg. 22/1. 1924. E. Prior. 14/8. 1922. — C. 1924. I. 952 [E. P. 206267].) KAUSCH.

## VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

E. J. Russell und A. Henderson Smith, *Die Entdeckung der Verwertung der Phosphate als Düngemittel*. Bereits einige Jahre vor 1840 werden im agrikulturchem. Schrifttum Andeutungen über die Verwendung von Rohphosphaten als Düngemittel gemacht. 1842 nahm LAWES sein Patent über die Herst. von Superphosphat. Aber bereits im Mai 1837 wird im Farmers Magazine (2. Reihe) von einem Unbekannten empfohlen, künstliches Knochenmehl durch Tränken von  $\text{CaO}$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  herzustellen, u. als Antwort darauf von einem anderen, gebranntes Knochenmehl mit  $\text{Ca-Phosphat}$  zu mischen, von dem unbekannt sei, ob es in England vorkomme, aber in Spanien bestehe es in ganzen Bergen im Verhältnisse 41 Teile  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu 59 Teilen  $\text{CaO}$ . (Nature 111. 116—17. 1923. Harpenden.) RÜHLE.

O. Dafert und J. Mauerer, *Versuch über den Einfluß verschiedener Düngung auf den Saponingehalt von Saponaria*. Bei vergleichenden Düngungsverss. an *Saponaria officinalis* L. wurde ein Einfluß der Düngung auf den Gehalt an Saponin nur bei Sämlingen wahrgenommen u. zwar wurde dieser in erster Linie durch N-Düngung u. in zweiter durch K-Düngung gesteigert. Zur Ermittlung des Saponingehaltes wurde nur der „hämolyt. Index“ u. die „Schaumzahl“ der einzelnen Proben bestimmt (vgl. KOFLEB, Pharm. Monatsb. 3. 117; C. 1923. II. 71). (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Deutschösterreich. 1923. 86—89. Sep. v. Vff.) BEBJU.

H. Niklas und K. Scharrer, *Über das Phosphorsäureproblem*. Überblick über die wichtigsten in neuerer Zeit erschienenen Arbeiten über  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Düngungsfragen u. die verschiedenen Verf. u. Verss. die in Deutschland u. im Auslande vorkommenden geringwertigen Gesteinsphosphate nutzbar zu machen. (Chem.-Ztg. 48. 121—22.) BEBJU.

W. Rudolfs, *Oxydation von Eisenpyriten durch Schwefel oxydierende Organismen und ihre Anwendung zur Aufschließung von Mineralphosphaten*. Die Mikroorganismen greifen Eisenpyrite unter Umwandlung in Sulfate an, viel schneller bei Zugabe von kleinen Mengen S. Werden Pyrite mit S u. Rohphosphaten kompostiert, so verhindern sie nicht allmähliches Anwachsen von Säure u. Aufschließung der Phosphate. Wird noch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugegeben, so nehmen die l. Phosphate erheblich zu. (Soil science 14. 135—47. 1922; Ber. ges. Physiol. 23. 80. Ref. TRAUTWEIN.) SPIEGEL.

**W. Rudolfs und André Helbronner, Oxydation von Zinksulfid durch Mikroorganismen.** (Vgl. vorst. Ref.) Auch Zinksulfid wird durch Mikroorganismen zu Sulfat, besonders in Ggw. von S, oxydiert, das Wachstum dieser Organismen durch das entstandene Sulfat nicht behindert. Die Lipmanschen S oxydierenden Organismen erzeugen genügend  $H_2SO_4$ , um Zn-Carbonat u. -Silicat in Lsg. zu bringen. (Soil science 14. 459—64. 1922. Princeton, New Jersey agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 23. 81. Ref. TRAUTWEIN.) SPIEGEL.

**A. Lebediantzoff, Veränderungen des Kulturbodens beim Trocknen an der Luft.** (Vgl. S. 2000.) Die nach Trocknen aus dem Boden mit W. bezw. verd. Säuren gewonnenen Auszüge sind gegenüber denen aus unbehandelten wesentlich reicher an organ. Substanz, Gesamt-N u.  $NH_3$ -N, auch zuweilen merklich reicher an P, unbedeutend an Mineralstoffen. Die Mikroorganismen sind sehr stark vermindert. Diese Veränderungen werden durch Luft oder Licht allein nicht hervorgerufen, sind vielmehr der Erwärmung u. dem Verlust an W. zuzuschreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 960—63.) SPIEGEL.

**W. T. McGeorge, Acidität von hochbasischen Böden.** Unterss. an Böden der Hawaiischen Inseln mit hohem Gehalt an Al- u. Fe-Oxyden lassen in niederschlagsreichen Gegenden die organ. Substanzen als Hauptursache der Acidität erscheinen, während sie in niederschlagsarmen eine viel geringere Rolle spielen. Von mineral. Bestandteilen sind hauptsächlich Al-Salze u. Al-Silicate, letztere vorwiegend in feuchten Gegenden beteiligt, Fe nur in sehr sauren Böden ( $pH = 4-6$ ) n. Mn in Böden von  $pH = 5,5-7$ . Einen beträchtlichen Einfluß hat W., sowohl gebundenes als auch Hydratationsw. (Soil science 16. 195—206. 1923. Hawaii, Exp. Stat.; Ber. ges. Physiol. 23. 79. 1924. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

**A. W. Blair und A. L. Prince, Der Einfluß der Stickstoffbehandlung auf den Stickstoff-, Kohlensäure- und Phosphorsäuregehalt in einem Boden von wechselnder mechanischer Zusammensetzung.** Für die Beurteilung der Ertragsfähigkeit erhält man aus der chem. Analyse allein kein richtiges Bild, es kommt wesentlich darauf an, daß die Menge des verwertbaren N während der Wachstumsperiode voll erhalten bleibt. Der  $PO_4$ -Gehalt war in Böden ohne N-Gaben der gleiche wie in mit  $NaNO_3$  u. getrocknetem Blut behandelten, wurde aber bei jenen durch Auswaschen stärker verringert. (Soil science 16. 115—19. 1923. New Jersey, Agr. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 23. 79. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

**E. John Russell, Einwirkung des Bodens, der Jahreszeit und des Düngers auf die Güte und das Wachstum der Gerste.** Zusammenfassender Bericht über in dieser Richtung im großen angestellte Verss. (Journ. Inst. Brewing 29. 624. 1923; Brewers Journ. 59. 440. 1923.) RÜHLE.

**F. C. Cook, Der Einfluß von Kupferspritzmitteln auf den Ertrag und die Zusammensetzung irischer Kartoffelknollen.** Die Kupferbrühen hatten gegenüber nickkupferhaltigen günstigen Einfluß auf den Ertrag an Knollen sowie auf deren Gehalt an festen Stoffen, Stärke u. N. (Journ. Franklin Inst. 195. 863. 1923. U. S. Bureau of Chem.) SPIEGEL.

**Clayton O. Rost und Ernest A. Fieger, Wirkung von Trocknen und Lagern auf die Wasserstoffionenkonzentration von Bodenproben.** Nur frisch entnommene Bodenproben lassen die im Boden tatsächlich vorhandene  $[H^+]$  bestimmen. Beim Trocknen erfährt sie sowohl in alkal. wie in sauren Böden Veränderung, im allgemeinen Erhöhung, u. auch bei Aufbewahrung in luftdichten Behältern treten Änderungen ein. (Soil science 16. 121—26. 1923; Ber. ges. Physiol. 23. 79. 1924. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

**R. M. Barnette, F. C. Gerretsen, D. J. Hissink und Jao. van der Spek, Die colorimetrische Bestimmung des Säuregrades von Böden.** An Verss. wird gezeigt, daß man colorim. gute, fast ebenso genaue Ergebnisse wie nach dem elektrometr.



Verf. erhält, wenn man die Bodenaufschwemmung nicht filtriert, sondern durch die Zentrifuge (3000 besser 8500 Umdrehungen/Minute) klärt. Zur colorim. Best. der Färbung des Indicators (Bromphenolblau, Methylrot, Bromkresolpurpur, Phenolrot eignet sich besonders der App. von GERRETSEN. (Chem. Weekblad 21. 145—47 Groningen, Rijkslandbouwproefstation.) GROSZFIELD.

**Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, Herstellung eines trockenen mahlfähigen Düngemittels aus Ablauge der Zellstoffabrikation.** (D. R. P. 391758 Kl. 16 vom 28/4. 1921, ausg. 10/3. 1924. — C. 1923. II. 1111.) KÜHLING.

**Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, Saatgutbeize** nach D. R. P. 362977, darin bestehend, daß die in den Mischungen mit Phenol enthaltenen Hg-, Ag- oder Cu-Salze ganz oder teilweise durch andere Metallsalze, gegebenenfalls unter Zusatz von inerten Stoffen ersetzt werden. — Die Beizwrkg. des Mittels wird trotz etwaiger geringerer mykocider Kraft des betreffenden Ersatzsalzes, z. B.  $ZnSO_4$ , nicht beeinträchtigt. Als inerter Stoff eignet sich z. B. Kaolin. (D. R. P. 384280 Kl. 451 vom 21/6. 1921, ausg. 26/10. 1923. Zus. zu D. R. P. 362977; C. 1923. II. 245.) SCHOTTL.

**Chemische Fabrik Ludwig Meyer, Mainz, Saatgutbeize.** Zu den Ref. nach D. R. PP. 321797, 327310 u. 362977; C. 1920. IV. 284; 1921. II. 69 u. 1923. II. 245 ist folgendes nachzutragen: Die Mischungen von Phenolen u.  $CH_2O$  lassen sich auch zusammen mit Teer oder Teerölen verwenden, ohne daß eine Ausscheidung der einzelnen Bestandteile erfolgt. Als Phenole eignen sich *rohe Carbonsäure, krystallisiertes Phenol oder Hydrochinon*. Die wss. 40%ig. Lsg. des  $CH_2O$  läßt sich auch durch feste Polymere, wie *Paraformaldehyd* oder *Trioxymethylen* ersetzen. Die Prodd. können auch als Schutzmittel gegen die Gefräßigkeit von Vögeln ein Gemisch aus  $CH_2O$  u. Phenol auch zur Vernichtung von *Nematoden* dienen. Ferner können den Mischungen indifferente Stoffe, wie  $CaCO_3$  oder Ton, oder Hg-Salze, wie  $HgCl_2$ , zugesetzt werden. Z. B. werden 50 Teile 40%ig.  $CH_2O$ , 15 Teile krystallisiertes Phenol u. 3 Teile  $HgCl_2$  in 30 Teilen W. gel. (F. P. 565198 vom 17/4. 1923, ausg. 21/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Leverkusen b. Köln a. Rh.** (Erfinder: Walter Kropp, Elberfeld, Kurt Gropengieser, Opladen, und Ludwig Taub, Elberfeld), *Mittel mit fungicider, insekticider und bactericider Wirkung*, bestehend aus Lsgg. bzw. Emulsionen aliph. Ketone oder ihrer Mischungen in Verb. mit gewöhnlichen Seifen oder den Seifen sulfonierter Fettsäuren, gegebenenfalls unter Zusatz von KW-stoffen bzw. halogenierten KW-stoffen der aliph. oder aromat. Reihe. — Von aliph. Ketonen eignen sich z. B. Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Pinacolin oder Dioxypinacolin, von KW-stoffen oder deren Halogenderiv. z. B.  $CCl_4$ , Trichloräthylen, Xylol, Brombenzol, Dichlorbenzol oder Chlorxylol. Die Prodd. finden zur Vertilgung von Pilzen u. Insekten, insbesondere als *Pflanzenschutzmittel*, Verwendung. Eine aus *Methylpropylketon* u. *Seife* erhältliche wss. Lsg. hat z. B. eine rasch abtötende Wrkg. auf Wanzen u. Blattläuse. Während die Wrkg. des Fenchons u. ähnlicher Körper der Terpene-reihe sowie des Cyclohexanons lediglich auf der Entw. giftiger Dämpfe beruht, die die Atmung der Schädlinge, z. B. von Rebläusen, hindert, zeigen die aliph. Ketone, auch in verhältnismäßig starker Verdünnung mit W., fungicide, insekticide u. bactericide Wrkgg. (D. R. P. 384157 Kl. 451 vom 24/9. 1916, ausg. 24/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

## IX. Organische Präparate.

G. Ponzio, *Ausnutzung der Nebenprodukte der Acetonindustrie*. Die bei der Rektifikation des durch trockne Dest. von Ca-Acetat gewonnenen Rohacetons anfallenden höher sd. Fraktionen enthalten in der hochsiedenden Acetonfraktion der

1. Rektifikation u. der Ketonfraktion der 2. Rektifikation *Methyläthylketon*, das zur *Herst. von Dimethylglyoxim* verwendet werden kann. Am besten eignet sich dazu die Ketonfraktion der 2. Rektifikation, die kein Diäthylketon enthält. Diese wird mit *Nitrosylschwefelsäure* (NO)SO<sub>4</sub>H (I) behandelt, durch die lediglich das *Methyläthylketon* in die Isonitrosoverb. übergeführt wird, während Aceton unangegriffen bleibt. — Darst. von I im Laboratorium: In 100 Tle. HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) + 25 Tle. Eg. leitet man unter guter Kühlung SO<sub>2</sub> ein, wobei sich I in schönen Krystallen ausscheidet. — Die Isonitrosoverb. wird in der Hälfte der erforderlichen Menge 5%ig. NaOH gel., um das dann zugesetzte NH<sub>4</sub>OH·HCl in die freie Base zu verwandeln. Man erhält so reines Dimethylglyoxim in bester Ausbeute. — Das aus den hochsiedenden Acetonfraktionen der 1. Rektifikation nach diesem Verf. gewonnene Prod. enthält Methyläthylglyoxim, ist daher zur Ni-Best. nicht verwendbar. Es kann aber mit Erfolg benutzt werden, wenn es sich lediglich darum handelt, Ni aus gewissen Lsgg. auszuscheiden, z. B. bei der Elektrolyse von ZnSO<sub>4</sub>, wo Ni die regelmäßige Ausscheidung des Zn auf der Kathode stört. (Annali Chim. Appl. 13. 340—45. 1923. Turin, Univ.) OHLE.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Katalytische Darstellung von Methan* aus CO u. H<sub>2</sub> nach D. R. P. 366791, dad. gek., daß hier der H<sub>2</sub>- u. gegebenenfalls auch der CO-Gehalt des katalyt. umgesetzten Gasgemisches durch physikal. Abscheidungsverf., wie Tiefkühlung oder Absorption durch poröse Körper erforderlichenfalls mit anschließender Entfernung der letzten H<sub>2</sub>- bzw. CO-Reste durch auswählende Oxydation entfernt wird. — 2. dad. gek., daß man von Wassergas ausgeht, aus dem durch unvollständige katalyt. Umsetzung mittels Wasserdampfes ein Teil des CO entfernt worden ist. — 3. dad. gek., daß man als Ausgangsgemisch Gase aus mit O<sub>2</sub> betriebenen Generatoren verwendet. D. R. P. 390861 Kl. 26a vom 2/12. 1922, ausg. 25/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 366791; C. 1923. II. 740.) KAUSCH.

**Walter Karo**, Charlottenburg, *Herstellung von Äthylalkohol aus Acetylen*, dad. gek., daß C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, W., oder bei Ggw. metall. Katalysatoren Knallgas, u. SO<sub>2</sub> in der Wärme unter Mitwrg. von Metalloxyden oder Metallsalzen als Katalysatoren aufeinander zur Einw. gebracht werden. — Der Chemismus des Verf. beruht in einer Kupplung einer Red. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit einer Oxydation 2SO + O<sub>2</sub> = 2SO<sub>2</sub> u. führt mit Hilfe von W. oder seinen Elementen (Knallgas) zu A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Möglichkeit einer vorteilhaften Durchführung trotz von vornherein geringer Ausbeute beruht auf der stets erneuten Verwendungsmöglichkeit der unverbrauchten Gase (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. SO<sub>2</sub>) im Kreislauf. Als Katalysatoren eignen sich die Oxyde oder Salze des Fe, Mn, Cr, V, Ti, Th, W, Mo, U, Ce u. als metall. Katalysatoren, Pt, Pd, Rh oder solche der Ni-Gruppe, einzeln oder in Mischung. Beispiele für die Herst. von A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. SO<sub>2</sub> unter Einleiten in eine wss. 10%ig. Lsg. von TiO·SO<sub>4</sub> bei 80—90°, sowie aus einem Gasgemenge von 1 Vol. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 1 Vol. SO<sub>2</sub>, 1 Vol. O<sub>2</sub> u. 2 Voll. H<sub>2</sub>, das bei 150° über ein feinverteiltes Gemisch aus Pt u. CrSO<sub>4</sub> als Katalysator geleitet wird, sind angegeben. (D. R. P. 384225 Kl. 12c vom 24/2. 1921, ausg. 27/10. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Rheinisch-Westfälische Sprengstoff-A. G.**, Köln, *Herstellung von Pentaerythrit* aus CH<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>CHO, 1. dad. gek., daß konzentriertere, etwa 10—40%ig. Lsgg. der Gemische von CH<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>CHO zunächst unter Kühlung u. darauf unter allmählicher Steigerung der Temp. mit stark wirkenden Kondensationsmm., wie CaO, BaO oder NaOH, oder unmittelbar bei erhöhter Temp. mit schwach wirkenden Kondensationsmm., wie MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, behandelt werden. — 2. gek. durch allmählichen Zusatz stark wirkender Kondensationsmm. zu den Lsgg. der Aldehydgemische unmittelbar bei erhöhter Temp. — Bei dem Verf. wird

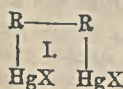


die Dauer der Rk. wesentlich abgekürzt, (8 Stdn. gegenüber früher 1—2 Monaten) u. eine höhere Ausbeute an *Pentaerythrit* erzielt. Die Abscheidung des Alkohols aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch Einengen. Er dient zur Herst. des Sprengstoffs *Nitropentaerythrit*. (D. R. P. 390622 Kl. 12o vom 5/2. 1914, ausg. 22/2. 1924.)

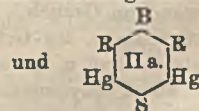
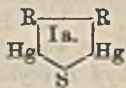
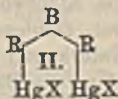
SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik** (Erfinder: Otto Schmidt u. Hanns Ufer), Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Erdalkaliformiaten* durch Einw. von CO auf Hydroxyde der Erdalkalien in Ggw. von W., dad. gek., daß man eine beschränkte Menge W. verwendet u. während der Umsetzung für mechan. Zerkleinerung Sorge trägt. — Die Zerkleinerung kann mit beliebigen Mitteln, z. B. mit Eisenkugeln, bewirkt werden. Man erhält auf diese Weise das Formiat unmittelbar in reiner fester Form; das Eindampfen von Lsgg. ist so entbehrlich. Mit W. gemischtes CaO wird z. B. bei 200° in einer etwa 50 Eisenkugeln verschiedener Größen enthaltenden Schüttelbombe mit CO unter 60 at. Druck behandelt. Nach 1/2 Stde. ist das CaO nahezu vollständig in *Ca-Formiat* übergegangen, das abgesaugt oder abgepreßt wird. (D. R. P. 383538 Kl. 12o vom 31/12. 1921, ausg. 22/10. 1923.) SCHOTTL.

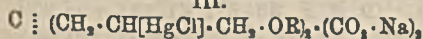
Walter Schoeller, Freiburg i. Br., *Darstellung komplexer organischer Quecksilberverbindungen*, dad. gek., daß man nach den für die Mercurierung üblichen Prinzipien der Addition an Doppelverb. oder Substitution solche eine wasserlöslich machende bezw. leicht in eine solche überführbare Gruppe enthaltenden organ. Verb. mit 2 Mol. Hg behandelt, bei denen zwei nur zur Aufnahme je eines Atoms Hg befähigte Reste unmittelbar oder durch einen mindestens zweiwertigen Substituenten miteinander verbunden sind. — Den halbkomplexen Hg-Verb. kommen die beiden allgemeinen Formeln I. u. II. zu, wobei unter X an der nicht komplexen Valenz der Hg-Atome haftende Reste, wie Cl, SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, unter R beliebige, vom Hg komplex substituierte, in Formel I. unmittelbar, in Formel II. aber durch einen zwei- oder mehrwertigen Substituenten B brückenartig zusammengehaltene Reste zu verstehen sind. Besitzen die organ. Grundreste R noch beliebige, die Löslichkeit in W. bedingende oder leicht zu in W. l. Derivv. führende Gruppen, wie etwa Estergruppen, so sind die betreffenden komplexen Hg-Verb. therapeut. besonders wertvoll. Gegenüber den bekannten, das Hg mit nur einer Valenz am organ. Rest gebunden enthaltenen organ. Hg-Verb. unterscheiden sie sich dadurch, daß sie beim Kochen mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S das Hg nicht als HgS abspalten, sondern in sehr beständige cycl. Schwefelquecksilberverb. der Formeln Ia. u. IIa. übergehen. Z. B. wird *Diallylmalonsäure-diäthylester* in CH<sub>3</sub>OH oder A. gel. u. mit Hg-Acetat versetzt. Nach mehrstd. Stehen ist das Hg u. der Oxalkylrest des verwendeten Alkohols an die doppelte Bindung der Allylgruppen angelagert. Nach dem Verdünnen mit W. läßt sich der *komplexe Hg-Ester* mit NaCl-Lsg. als *Di-*



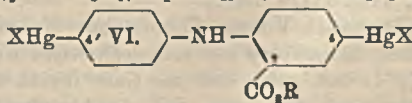
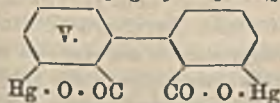
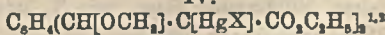
oder



III.



IV.



*chlorquecksilberester* fallen u. nach dem Umkrystallisieren aus Essigester durch Versetzen mit 2 Mol. NaOH in das in W. l. Salz der zugehörigen *Dicarbonsäure* (III.) überführen. Die wss. Lsg. des Na-Salzes hat fast neutrale Rk. Arbeitet man in

wss. Medium, so werden an Stelle der Oxalkylgruppen OH-Gruppen nebst den Hg-Resten an die doppelte Bindung angelagert. Säuert man die wss. Lsg. des Na-Salzes mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, so geht sie in die freie *Dicarbonssäure*, aus h. Anilin glitzernde Platten, meist unl. in den üblichen organ. Lösungsm., über. An Stelle des Diallylmalonesters lassen sich andere Diallylverb., wie die *Diallylbarbitursäure* oder der *Diallylessigsäureester* in die entsprechenden *komplexen Dimercuriverbb.* überführen. Das Hg-Acetat läßt sich durch andere Hg-Salze, wie HgSO<sub>4</sub> oder HgCl<sub>2</sub>, ersetzen. Die mercurierten Ester sind in Ä., Lg. u. W. unl. u. lassen sich aus Chlf., Essigester oder Eg. umkrystallisieren. Mit den Alkalisalzen von Aminosäuren, wie dem Na-Salz der Diäthylbarbitursäure, bilden die freien Säuren l. *Doppelsalze* von gleicher therapeut. Wrkg. — Aus *Phenylendiäcrylsäurediäthylester*, Hg-Acetat u. CH<sub>3</sub>OH erhält man eine *komplexe Dimercuriverb.* (IV.), die die Acetat-Hg-Gruppen in den  $\alpha$ -Stellungen, die OCH<sub>3</sub>-Gruppen in den  $\beta$ -Stellungen trägt. — *Diphensäure* (1 Mol.) geht beim Erhitzen mit Hg-Acetat (2 Mol.) auf 180° im Ölbad bis zur Lsg. in Alkali ohne Abscheidung von HgO u. Fällung des in 4 Mol. NaOH gel. Rohprod. mit der äquivalenten Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das *Bisoxoquecksilberdiphensäureanhydrid* (V.) über. — Durch Einw. von 2 Mol. Hg-Acetat in methylalkoh. Lsg. auf 1 Mol. *Diphenylamin-2-carbonsäureäthylester* erhält man das *Diacetatquecksilbersubstitutionsprod.* (VI.). Gibt bei der Verseifung mit NaOH das entsprechende Na-Salz der Carbonsäure. (D. R. P. 387850 Kl. 12o vom 15/5. 1921, aug. 4/1. 1924. A. P. 1457675 vom 24/8. 1922, aug. 5/6. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: Arthur Lüttringhaus, Mannheim), Herstellung von Alkoholen aus Aldehyden**, darin bestehend, daß man auf die Aldehyde A. in Ggw. von aktiviertem Mg einwirken läßt. — Das zur Red. nötige H<sub>2</sub> wird in der Weise geliefert, daß eine entsprechende Menge A. in CH<sub>3</sub>CHO übergeht. Das aktivierte Mg wird hierbei nicht in Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> übergeführt, sondern wirkt lediglich als Katalysator. Bei dem Verf. werden aus 2 Mol. Aldehyd nahezu 2 Mol. Alkohol neben nahezu 2 Mol. CH<sub>3</sub>CHO erhalten. Es werden gute Ausbeuten an Alkoholen erhalten u. nur wenig Mg verbraucht, während der als Nebenprod. entstehende CH<sub>3</sub>CHO anderweitig verwendet werden kann. Ferner erfolgt keine H<sub>2</sub>-Anlagerung an Doppelbindungen, so daß man aus ungesätt. Aldehyden stets die entsprechenden Alkohole erhält, was nach anderen Verf. nicht möglich ist. Die Abscheidung der Alkohole ist sehr einfach. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *Zimtalkohol* durch Erhitzen von Zimtalkohol mit A. in Ggw. von Mg-Gries u. Naturkupfer C bzw. J, — von *Geraniol*, Kp.<sub>18</sub> 114—116°, aus Citral u. A. in Ggw. von Mg-Gries, Naturkupfer C u. J, — von *Citronellol*, Kp.<sub>17</sub> 117—119°, aus Citronellal u. A. in Ggw. von aktiviertem Mg u. Mg-Gries, — von *Hydratropaalkohol*, wasserhelle Fl. von dem Phenyläthylalkohol verwandtem Geruch, Kp.<sub>10</sub> 104—106°, aus dem Aldehyd u. A. in Ggw. von aktiviertem Mg u. Mg-Gries, — von *Heptylalkohol*, farblose Fl., Kp.<sub>12,5</sub> 78—80°, aus Heptylaldehyd u. A. in Ggw. von Mg-Gries, Naturkupfer C u. J. — Analog erhält man aus Phenylacetaldehyd *Phenyläthylalkohol* u. aus Benzaldehyd *Benzylalkohol*. Die Red. erfolgt in allen Fällen durch Erhitzen am Rückflußkühler unter Durchleiten indifferenten Gase, wie N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>. (D. R. P. 384351 Kl. 12o vom 30/1. 1921, aug. 27/10. 1923.)

**SCHOTTLÄNDER.**  
**Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G. und Bernhard C. Stuer, Aachen, Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus Acetylen und NH<sub>3</sub>**, 1. dad. gek., daß die Gase feucht über hydratwasserhaltige Stoffe geleitet werden. — 2. dad. gek., daß ein Acetylen-NH<sub>3</sub>-Gemenge verwandt wird, dessen Feuchtigkeitsgehalt bis zur Hälfte des Gehaltes an C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> beträgt. — Man leitet z. B. durch eine mit Al(OH)<sub>3</sub> gefüllte Röhre bei 380° unter gleichzeitigem Eintropfen von W. ein Gemenge von gleichen Teilen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. Die austretenden,



durch Kühler verdichteten Gase werden mit W. gewaschen. Man erhält ein hellgelbes,  $CH_2CN$ , *Picolin* u. *homologe Basen* enthaltendes Öl, neben einer wss. Lsg. von *Aldehydammoniak*. — Leitet man das Gemenge von  $C_2H_2$  u.  $NH_3$  zunächst durch w. W., wobei es sich mit Wasserdampf belädt, u. dann bei  $350^\circ$  über  $Fe(OH)_2$ , so erhält man neben  $CH_2CN$ , *hochmolekulare N-haltige Basen*, *Aldehydammoniak* u. *Aceton*. — Bei einer Temp. von  $400^\circ$  u. Verwendung von Bauxit als Katalysator liefert das feuchte Gasgemenge hauptsächlich  $CH_2CN$ , neben *Picolin* u. *Homologen* sowie  $CH_3CHO$ , *Aceton* u. anderea flüchtigen Kondensationsprodd. — Aus einem Gemenge von gleichen Teilen  $C_2H_2$ ,  $NH_3$ , u. etwa der Hälfte des Vol. des  $C_2H_2$  an Wasserdampf erhält man beim Überleiten über hydratisiertes Raseneisenerz bei  $380-400^\circ$   $CH_2CN$ ,  $CH_3CHO$ , *Aceton* u. *Äthylamin*. Das Verf. bietet den Vorteil, daß die Kontaktmassen ihre Wrkg. wesentlich länger beibehalten u. daß als Hauptprod.  $CH_2CN$  gewonnen werden kann. (D. R. P. 382 091 Kl. 12 o vom 8/1. 1920, ausg. 28/9. 1923.)

SCHOTTLÄNDER.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G., Bernhard C. Stuer, Aachen, und Walther Grob, Stolberg, Rhld., *Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte* aus Acetylen u. Ammoniak. (D. R. P. 387 962 Kl. 12 o vom 10/8. 1916, ausg. 7/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 365 342; C. 1923. II. 408 [vgl. auch D. R. P. 369 371; C. 1924. I. 1104]. — C. 1923. II. 191 [Schwz. P. 95 371].)

SCHOTTLÄNDER.

Paul Brat, Oldenburg, *Verfahren zur Gewinnung von Salzen wasserlöslicher Säuren* nach D. R. P. 350 923, dad. gek., daß torfbildende Pflanzen vor ihrer Umwandlung in Moor nach dem Verf. des D. R. P. 350 923 mit bas. wirkenden Stoffen in Ggw. von W. unter Druck erwärmt werden, worauf die wss. Lsg. von den unzers. Pflanzen getrennt wird. — Derartige Pflanzen sind z. B. Heidekraut, Moos, Flechten. Durch Erhitzen von frischem *Heidekraut* mit  $CaO$  u. W. unter 12 at. Druck, Abpressen der M. u. Eindampfen des Preßwassers erhält man z. B. ein Gemisch von Ca-Salzen der „*Humalsäure*“ u. der  $CH_3CO_2H$ . Löst man das Rohsalz in W. u. setzt ein organ. Fällungsmittel zu, so wird das humalsäure Ca abgeschieden. Die freie Säure u. ihre durch Umsetzen des Ca- oder Na-Salzes mit anderen Salzen erhaltlichen Salze sind in W. l., das Pb- u. Hg-Salz unl. Die Säure u. ihre Salze reduzieren ammoniakal. Ag- u. Cu-Lsg., sowie  $KMnO_4$  u. verbinden sich mit  $C_2H_5NH \cdot NH_3$ . (D. R. P. 388 226 Kl. 12 o vom 31/12. 1920, ausg. 10/1. 1924. Zus. zu D. R. P. 350 923; C. 1922. IV. 194.)

SCHOTTLÄNDER.

#### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

W. M. Grayson, *Technische Fragen bei der Zuckerherstellung*. Vf. bespricht zusammenfassend die Fortschritte, die in der techn. Behandlung des Zuckerrohrs in der Mühle u. beim Auslaugen gemacht worden sind, u. deren Einw. auf die Ausbeute an Zucker, die Führung des Kesselhausbetriebes, der Klärstation u. a. (Sugar 26. 31—33.)

RÜHLE.

Chr. Mrasek, *Dampfturbine im Raffineriebetriebe*. Techn. Erörterungen über die Vorzüge der *Dampfturbine* vor der Kolbendampfmaschine. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 128—32. Pešky.)

RÜHLE.

Jaroslav Soudek, *Kritik der Ergebnisse der Sortenversuche mit Zuckerrübe durch Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung*. Bei während 13 Jahren auf 3 Parzellen gleichmäßig durchgeführten Sortenverss. mit Rübensamen ergab sich, daß sich die Abweichungen der Angaben jeder der 3 Parzellen von ihrem Durchschnitt hinsichtlich Zuckergehalt, Ernte u. Zuckerertrag nach der Theorie der mathemat. Wahrscheinlichkeitsrechnung gruppieren u. somit ganz zufällig u. nicht etwa die Folgen ständig oder einseitig wirkender Ursachen sind. Die daraus zu ziehenden Folgerungen haben deshalb vollen prakt. Wert. Wegen aller Einzel-

heiten vgl. Original. (Listy Cukrovarnické 42. 1; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 109—15. 117—21. 125—28. 133—36.) RÜHLE.

Fr. Rambousek, *Neue Rübenschädlinge*. Vf. erörtert an einigen Abbildungen die Öl- oder *Maiswürmer* u. die *Bockkäfer* der Gattung *Dorcadion*. (Listy Cukrovarnické 42. 63; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 141—44.) RÜHLE.

J. E. Duschakl und J. B. Mintz, *Zwei oder drei Sättigungen*. Vergleichsvers. mit 2 u. 3 Sättigungen ergaben in beiden Fällen als Gesamtwrkg. der Reinigung 48 $\frac{1}{2}$ %. Die 3. Sättigung ist also überflüssig; sie ist in fast allen Zuckerfabriken Rußlands üblich. (Westnik. Sacch. Prom. 1916. 15—16; Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 241.) RÜHLE.

Josef Roubinek und Franz Knor, *Ein Beitrag zur Affinierbarkeit der Rohzucker des Jahrganges 1922/23*. Es wurden 16 Proben von den verschiedenen eingegangenen Rohzuckern des Jahres 1922/23 nach KOYDL untersucht (Auswaschen mit Alkohol-Essigsäurelsg. u. Sortieren der gewonnenen Krystalle durch Siebe); die Rohzucker enthielten an Staub bis 2 $\frac{1}{2}$ % u. an Feinkorn bis 12 $\frac{1}{2}$ %, womit nach den bisherigen Erfahrungen ihre schwierige Affinierbarkeit erklärt ist, nach denen Rohzucker, die wie die vorliegenden eine größere Menge Staub u. Feinkorn enthalten, schlecht affinierbar sind. (Listy Cukrovarnické 41. 607; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. 136—40. 144—48.) RÜHLE.

A. H. Erdenbrecher, *Das Auftreten von Inversionsverzögernden Substanzen in den Abläufen der Zuckerindustrie und in der Melasse*. Der Bericht von BRUNN (Zentralblatt f. Zuckerind. 30. 1174; C. 1922. IV. 801) über Inversionsschwierigkeiten u. von SIEVERTS u. LUEG (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 193; C. 1923. III. 183) bestärkte Vf. in der Annahme, daß in der Melasse ähnlich verzögernd wirkende Stoffe enthalten sein müssen. In der Richtung angestellte Verss. bestätigten diese Annahme, daß in den Nachprodd. u. Abläufen der Zuckerindustrie Stoffe vorhanden sind, die die Wrkg. von Säuren auf Metalle herabsetzen. Die Verzögerung der Inversion von Melasse führte man bis jetzt hauptsächlich auf die Salze zurück, aber mit Unrecht; es müssen andere Stoffe in der Melasse vorhanden sein, die die hierzu verwendeten starken Säuren unwirksam machen. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 585—86. Greifenberg (Pommern).) RÜHLE.

C. A. Browne und C. A. Gamble, *Aschebestandteile von Zuckererzeugnissen*. Vf. erörtert die Einw. von Salzen auf die Eigenschaften nicht raffinierten Zuckers, hinsichtlich Verminderung der Ausbeute u. Verzögerung der Krystallisation der Saccharose u. damit Erhöhung der Melassenbildung. Weiterhin wird die Beziehung der Aschebestandteile zu der sogenannten wahren Asche der Zuckererzeugnisse u. zu der Best. des Schadens besprochen, den Rohzucker beim Feuchtwerden durch Salzwasser erleidet. Die Veraschung sowohl ohne wie mit Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bedingt zum Teil erhebliche Verluste an Cl u. S, je nach der Art des Veraschens u. der Basen, an die beide Elemente gebunden sind. (Sugar 26. 5—7.) RÜHLE.

C. L. Hinton und T. Macara, *Die Anwendung des jodometrischen Verfahrens auf die Analyse von Zuckererzeugnissen*. Die im Schrifttum hierüber vorliegenden Unterss. sind öfters einander widersprechend. Vf. haben deshalb beabsichtigt, diese Widersprüche aufzuklären u. das Verf. der *jodometr. Best. der Zucker* auf eine gesunde Grundlage zu stellen; sie sind dabei zu folgender Ausführung des Verf. gelangt: die erforderliche Menge der Zuckerlsg. (bei *Dextrose* etwa entsprechend 0,08 g Zucker; *Lactose* 0,16 g; *Saccharose* 10 u. 20 g; *Lävulose* 1,2 u. 5 g; *Invertzucker* 0,04—0,16 g) füllt man auf etwa 50 ccm auf, gibt 40 ccm 0,05-n. Jodlsg. u. 5 ccm 0,5-n. NaOH-Lsg. zu, läßt 10 Minuten bei 17,5° stehen, säuert mit 5 ccm 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an u. titriert sofort mit 0,05-n. Thioisulfatlsg. zurück. *Dextrose* u. *Lactose* werden hierbei zu einbasischen Säuren oxydiert; die Einw. auf *Saccharose* u. *Lävulose* ist gering u. sehr den jeweiligen Bedingungen des Verfs. unterworfen,



dagegen zeigen diese beiden Zucker unter konstanten Bedingungen auch ein konstantes Reduktionsvermögen. Als Jodwerte (g Jod auf 1 g Zucker) wurden unter den angegebenen Bedingungen gefunden für Dextrose 1,410, Lactosehydrat 0,705, Saccharose 0,003, Lävulose in großem Betrage 0,0065, Lävulose in Ggw. einer gleichen Menge Dextrose 0,012. Saccharose kann durch eine Jodtitration vor u. nach Inversion mit einer Genauigkeit von etwa 0,2% bestimmt werden, wenn die Inversion nicht bei einer Temp. über 60° erfolgt; der Jodwert für Saccharose ist dann 0,744. Invertzucker kann in manchen Erzeugnissen bei Abwesenheit von Lactose u. Maltose durch eine einfache Jodtitration mit für prakt. Zwecke genügender Genauigkeit bestimmt werden (Jodwert 0,710). Schwächere Alkalien, wie NaHCO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Borax, an Stelle von NaOH verwendet, erfordern viel längere Zeit für die Rk. oder eine höhere Temp. u. sind deshalb weniger geeignet als NaOH. — Auf eine Arbeit KOLTHOFFS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 45. 131 u. 141; C. 1923. IV. 465) über denselben Gegenstand, die, soweit sie sich mit der Arbeit der Vf. berührt, zu den gleichen Ergebnissen kommt, wird verwiesen. (Analyst. 49. 2—24.) RÜHLE.

Adolf Jolles, *Über die Bestimmung der Saccharose bei Gegenwart anderer Zuckerarten.* Entgegnung auf die Ausführungen von BEHRE u. DÜRING (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 45. 158; C. 1923. IV. 295). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 46. 378. 1923.) MANZ.

Alfred Wohl, Danzig, *Verzuckern von celluloschaltigen Stoffen mittels Salzsäure oder Schwefelsäure.* (Holl. P. 9418 vom 23/6. 1920, ausg. 15/11. 1923. D. Prior. 14/3. 1917. — C. 1922. II. 40.) OELKER.

Theodor Drost, Charlottenburg, *Erzeugung von Konsumzucker aus Erstprodukt-Rohsucker.* (Oe. P. 94941 vom 24/12. 1917, ausg. 26/11. 1923. D. Prior. 11/9. 1917. — C. 1923. IV. 774.) OELKER.

Curt Görlitz, Hessisch-Oldendorf und Lehmann & Voss, Hamburg, *Reinigen und Entfärben von zuckerhaltigen Säften, insbesondere Dicksäften, mittels Entfärbungskohle o. dgl.* (Oe. P. 94948 vom 21/3. 1922, ausg. 26/11. 1923. — C. 1923. II. 264.) OELKER.

Henri Manoury und Georges Dugottier, Frankreich (Seine), *Ausziehen des Zuckers aus Melassen mittels Baryt.* Die Melasse wird mit einer Barytlauge gekocht, welche dadurch erhalten wird, daß man natürlich vorkommendes BaSO<sub>4</sub> durch Red. mit C im Reverberierofen in BaS überführt, die M. in der Wärme mit W. auslaugt u. die Ba(SH)<sub>2</sub> u. Ba(OH)<sub>2</sub> enthaltende Lsg. mittels ZnO gemäß der Gleichung: Ba(SH)<sub>2</sub> + Ba(OH)<sub>2</sub> + 2ZnO = 2ZnS + 2Ba(OH)<sub>2</sub> entschweifelt. — Das Ba-Saccharat wird abfiltriert u. mit einer Lsg. von ZnSO<sub>4</sub> behandelt, wobei sich unl. BaSO<sub>4</sub> u. Zn(OH)<sub>2</sub> u. eine reine Zuckerlsg. bilden, die durch Filtration geschieden werden. Die Zuckerlsg. wird eingedampft, während der Filterpreßkuchen zur Entschweifung der oben erwähnten Ba(SH)<sub>2</sub>-Lauge u. das hierbei entstandene ZnS zur Erzeugung der zur Zers. des Ba-Saccharats erforderlichen ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. verwendet wird. (F. P. 560166 vom 21/3. 1922, ausg. 29/9. 1923.) OELKER.

Henri Terrisse und Marcel Lévy, Genf, *Überführung von Cellulose und celluloschaltigen Stoffen in Dextrin und Glucose.* (D. R. P. 391596 Kl. 89i vom 11/1. 1920, ausg. 8/3. 1924. Schwz. Priorr. 13/5. u. 15/11. 1919. — C. 1923. IV. 118 u. 1922. IV. 1016.) OELKER.

## XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Naamloose Vennootschap „Briquet Company“ (Briquet Maatschappij), Amsterdam, *Briquetieren von Halbkoks*, dad. gek., daß derselbe in h. Zustande auf dem Kollergang bearbeitet u. dann sofort verpreßt wird. — Durch die Bearbeitung

in dem Kollergang wird der Koks verdichtet, die darin noch enthaltenen dickflüssigen bitumenartigen Stoffe werden an die Oberfläche gebracht, so daß sich der Halbkoks direkt verpressen läßt. (D. R. P. 382234 Kl. 10b vom 9/2. 1923, ausg. 29/9. 1923.) RÖHMER.

Peter Jung, Neukölln, *Abbindung von Briketts*, dad. gek., daß man Klarkohle, Grus usw. des Rohgutes mit einem Schlamm anmacht aus W. mit Pulvern derselben oder anderer geeigneter Beschaffenheit u. das Preßgut in bekannter Weise in erwärmten Formen unter Entlüftung preßt. — Der Preßdruck kann wesentlich niedriger gehalten werden als bei den bisher üblichen Verff., u. die Anwendung wertvoller Bindemittel erübrigt sich. (D. R. P. 391996 Kl. 10b vom 7/4. 1920, ausg. 14/3. 1924.) OELKER.

Caesar Wollheim, Berlin, *Mischen von Brikettiergut mit einem flüssigen Bindemittel*. Man läßt das Bindemittel aus dem Bindemittelbehälter auf das in dünner Schicht unter ihm einer Misch- u. Knetvorr. zugeführte Gut auslaufen. Die Kohlen o. dgl. brauchen dann vorher nicht getrocknet zu werden, da die auf sie aufgetragene Bindemittelschicht, z. B. Pech, eine Wärme von etwa 150° hat u. daher die Feuchtigkeit der Kohlen während des Weges zur Misch- u. Knetvorr. zur Verdampfung bringt. (Oe. P. 92630 vom 10/9. 1921, ausg. 11/5. 1923.) RÖHMER.

Edward A. Charbonneaux, San Francisco, California, *Flüssiger Brennstoff*. Nitrierbare Stoffe enthaltende Rohöle werden mit HNO<sub>3</sub> behandelt, das Nitrierungsprod. abgetrennt u. mit A. vermischt. (A. P. 1480372 vom 20/12. 1920, ausg. 8/1. 1924.) FRANZ.

Arthur Roberts, Chicago, *Verfahren zum Beheizen eines Koksovens o. dgl.*, bei dem die Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase in den Heizwänden nach dem Austrittsende hin zunimmt, 1. dad. gek., daß diese Geschwindigkeit zur Erzielung eines nach dem Austrittsende zu an Stärke u. Häufigkeit zunehmenden Anpralls der Gase an Hindernisse ausgenutzt wird, — 2. dad. gek., daß die Zunahme der Geschwindigkeit der Gase durch fortschreitende Verengung der Durchlässe eines Gitterwerks aus Prallsteinen erzielt wird. — Die Abkühlung der Heizgase in den Heizwänden wird bei gleichzeitiger gründlicher Durchmischung der Gase in bester Weise ausgeglichen. (D. R. P. 391501 Kl. 10a vom 10/2. 1915, ausg. 10/3. 1924.) OELKER.

Friedrich Jahns, Georgenthal, Thür., *Entschwelen von Brennstoffen in einer aus mehreren hintereinandergeschalteten Kammern bestehenden Gaserzeugeranlage*, dad. gek., daß die Glutschicht der älteren oder ältesten Kammer vor ihrer Wiederbeschickung mit frischem Brennstoff mit einer gasdurchlässigen Trennschicht aus unvergasbaren Stoffen überdeckt wird. — Es werden Verluste an Teer durch Zers. vermieden. (D. R. P. 391938 Kl. 24e vom 29/12. 1920, ausg. 13/3. 1924.) OELKER.

G. Polysius, Dessau, *Tieftemperaturverkokung in einer sich drehenden, außen beheizten Retorte*. (Oe. P. 95168 vom 19/1. 1921, ausg. 10/12. 1923. D. Prior. 1/2. u. 3/5. 1918. — C. 1923. II. 151 u. 817.) OELKER.

Hans Eduard Thelsen, München, *Ausscheidung eines einheitlichen Teerproduktes aus Gasen von hoher Temperatur unter gleichzeitiger Einführung von Teer in den Ausscheider*. (Oe. P. 94671 vom 19/8. 1918, ausg. 25/10. 1923. D. Prior. 16/4. 1917. — C. 1922. II. 1189.) OELKER.

Hans Eduard Thelsen, München, *Ausscheidung eines einheitlichen Teerproduktes aus Gasen von hoher Temperatur unter gleichzeitiger Einführung von Teer in den Ausscheider*. (Oe. P. 94672 vom 19/8. 1918, ausg. 25/10. 1923. D. Prior. 1/5. 1917. — C. 1922. IV. 190.) OELKER.

Frederick Joseph West und Frank West, Southport, William Wild, Blackpool und West's Gas Improvement Company Limited, Manchester, *Herstellung*



eines aus Destillationsgas und Wassergas bestehenden Mischgases. (Oe. P. 91962 vom 23/4. 1920, ausg. 26/3. 1923. E. Prior. 7/5. 1919. — C. 1923. IV. 128.) RÖ.

Friedrich Sommer, Crefeld-Bookum, Louise Simmersbach und deren Kinder Margarita, Hugo, Otto, Edmund und Ingeborg, Charlottenbrunn, Kr. Waldenburg, *Einrichtung zur Gewinnung von Nebenerzeugnissen bei der Mischgaserzeugung* durch abwechselnde Einw. von Dampf u. Luft auf in Schichtenpaare unterteilte Brennstoffe aller Art nach Pat. 340825, dad. gek., daß die einzelnen Schichten des Reaktionszonenpaares räumlich von einander getrennt in verschiedenen Gaserzeugern untergebracht sind. — Gegenüber dem Verf. des Hauptpat. wird bei gleichzeitiger Vereinfachung der für die Dampf- u. Luftzuführung erforderlichen Leitungen u. Ventile eine größere Gleichmäßigkeit des gesamten Betriebes u. damit auch eine gleichmäßigere Beschaffenheit des erzeugten Mischgases erzielt. (D. R. P. 391865 Kl. 24e vom 21/7. 1918, ausg. 12/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 340625; C. 1921. IV. 1352.) OELKER.

Dellwik-Fleischer Wassergas-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., *Erzeugung eines wassergasähnlichen Starkgases aus bituminösen Brennstoffen*. (Oe. P. 91090 vom 23/3. 1921, ausg. 25/1. 1923. D. Prior. 13/2. 1920. — C. 1922. IV. 192.) RÖHMER.

Stettiner Chamotte-Fabrik Aktien-Gesellschaft vormals Didier, Stettin, *Verfahren und Öfen zur Herstellung eines Mischgases aus Steinkohlengas und anderen Gasen*. In einem die Entgasungsräume für die Steinkohle enthaltenden Ofen werden durch Entgasen u. Vergasen minderwertiger Brennstoffe (Holz, Braunkohle, Torf) in Entgasungs- u. Vergasungsräumen, die in demselben Ofen liegen, Gase erzeugt, die dem Steinkohlendestillationsgas beigemischt werden. Die Beheizung des Ofens erfolgt zweckmäßig durch einen Teil der durch Vergasung der minderwertigen Brennstoffe gewonnenen Gase. Der Ofen ist so eingerichtet, daß der Vergasungsraum für die minderwertigen Brennstoffe einerseits mit den Ableitungen für die Destillationsgase der Steinkohle u. des minderwertigen Brennstoffs, andererseits mit den Heizzügen des Ofens in Verb. steht. (Oe. P. 91175 vom 26/9. 1921, ausg. 10/2. 1923. D. Prior. 27/9. 1920.) RÖHMER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Reinigung von Acetylen* mittels HgCl<sub>2</sub>-Lsg., 1. dad. gek., daß man die Reinigungsfl. durch Behandeln mit Cl<sub>2</sub> kontinuierlich oder diskontinuierlich regeneriert. — 2. dad. gek., daß man zur Verhinderung des Schäumens Salze, insbesondere FeCl<sub>3</sub>, zusetzt. (D. R. P. 391917 Kl. 26d vom 19/6. 1920, ausg. 13/3. 1924.) KAUSCH.

E. F. Houghton & Co., übert. von: George W. Pressell, *Mittel zum Carburieren*, bestehend aus einem pastenförmigen Gemisch von einem fl. Bindemittel, Kohle u. einem Carbonat. (A. P. 1480418 vom 25/3. 1922, ausg. 8/2. 1924.) FR.

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Gewinnung von wertvollem Teer und Gas aus stark wasserhaltiger Rohbraunkohle*. Die Braunkohle wird zunächst unter Außenheizung getrocknet, dann in einem besonderen Raum unter Zuhilfenahme von überhitztem Wasserdampf entschwelt u. entgast u. schließlich je nach dem Wassergehalt der Rohbraunkohle vergast oder ganz oder teilweise verbrannt. Die Generator- oder Verbrennungsgase werden zweckmäßig zur Beheizung des in dem Verbrennungsraum angeordneten Entgasers u. des Trockners u. zur Überhitzung des Wasserdampfes benutzt. (Oe. P. 92839 vom 13/11. 1920, ausg. 25/5. 1923. D. Prior. 31/8. 1916.) RÖHMER.

William J. Reilly, Denver, Colorado, *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Hochsd. KW-stoffe werden in einer Destillierblase mit überhitztem Wasserdampf gemischt; das Gemisch wird unter dem zum Spalten erforderlichen Druck durch ein Schlangenrohr u. von dort in einen den Katalysator enthaltenden Behälter geleitet; die hier gebildeten Dämpfe gehen durch ein anderes Schlangenrohr in die

Expansionskammer, in der die unzers. gebliebenen Anteile von den Dämpfen getrennt werden, letztere werden zum Kondensator geleitet. (A. P. 1479833 vom 1/8. 1921, ausg. 8/1. 1924.) FRANZ.

The Sharples Specialty Company, V. St. A., *Verhinderung der Bildung von Emulsionen.* (F. P. 565357 vom 23/4. 1923, ausg. 25/1. 1924. — C. 1923. IV. 305.) KAUSCH.

Power Specialty Co., übert. von: J. Primrose, New York, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Der Verbrennungsraum ist von der Heizkammer durch ein, zweckmäßig hohles, Mauerwerk getrennt. Die in dem Verbrennungsraum angeordneten Röhren sind durch feuerfeste Steine, die Röhren in dem Heizraum durch Gußeisen geschützt. Das zu spaltende Öl läuft durch die Röhren zu einem Dampfabscheider u. von dort durch einen Dephlegmator zu dem Kondensator. (E. P. 209754 vom 10/1. 1924, Auszug veröff. 12/3. 1924. Prior. 11/1. 1923. Zus. zu E. P. 179493; C. 1922. IV. 1152.) FRANZ.

Isidore François Vermeire, Brüssel, Belgien, *Holzimprägnierungsmittel.* Kreosot wird mit roher Carbonsäure, Steinkohlenteer, Leichtöl u. Bzl. vermischt u. während 2 Stdn. kräftig gerührt. Das im Steinkohlenteer als Verunreinigung enthaltene NH<sub>3</sub> wird hierbei größtenteils durch die Carbonsäure neutralisiert, während der Rest durch die Neutralisationswärme u. die Bewegung entfernt wird. Die gebildeten NH<sub>4</sub>-Salze lösen sich in dem W. der Carbonsäure. Hierauf läßt man das Gemisch stehen u. erkalten, wobei der größte Teil der festen Verunreinigungen u. a. Paraffine durch die überschüssige Carbonsäure gefällt werden. Man dekantiert alsdann auf ein mit mehreren Schichten zerkleinerten oder gepulverten Koks oder anderer Absorptionskohle gefülltes Kolonnenfilter, wobei die in der Lsg. enthaltenen NH<sub>4</sub>-Salze u. das W. durch die Kohle absorbiert werden. Das so erhaltene Kreosot, D. 1,060—1,100, dient zum Imprägnieren von Hölzern, in deren Poren es, ohne Anwendung von Druck, durch einfaches Eintauchen, der in offenen Gefäßen befindlichen Fl. vollständig eindringt. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, das Mittel vor der Imprägnierung auf ca. 100° zu erwärmen. Es besitzt gegenüber dem gewöhnlichen Kreosotöl den Vorteil, daß die Anwendung von Vakuum u. Druck bei der Imprägnierung entfallen. (F. P. 558727 vom 16/11. 1922, ausg. 1/9. 1923. Blg. Prior. 10/10. 1922. E. P. 203588 vom 29/11. 1922, ausg. 4/10. 1923. Blg. Prior. 10/10. 1922. A. P. 1469466 vom 12/12. 1922, ausg. 2/10. 1923.) SCHOTTL.

Chemical Research Syndicate, Ltd., Detroit, Michigan, V. St. A., *Herstellung von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen.* Man leitet Dämpfe von arom. KW-stoffen, oder nicht arom. KW-stoffe oder ihre Gemische, wie Steinkohlenteeröle mit überhitztem Wasserdampf über FeO, oder anderen W. zersetzenden Oxyden, bei 550—700°; man erhält ein Gemisch von Cyclohexan mit anderen Cycloolefinen oder -paraffinen. Das Gemisch dient als *Motortreibmittel.* (E. P. 210131 vom 17/10. 1922, ausg. 21/2. 1924.) FRANZ.

Vittorio Serravallo, Triest, und Edmund Wels, Wien, *Testflüssigkeit zur raschen Beurteilung von Motorenbenzin.* Die Fl. besteht aus einem Lösungsm., wie Aceton, Amylacetat, Phenol, in welchem A., Bzl. leicht, Tetralin, Bzn., Petroleum u. die schweren Mineralöl-KW-stoffe wenig oder nicht löslich sind; dem Lösungsm. können Lösungsver schlechterer, wie Essigsäure u. Lösungsbeschleuniger, wie Bzl., A., u. zwei Farbstoffe, von denen der eine fettlöslich ist, zugesetzt werden. Eine Testfl. aus 90 ccm Aceton, 10 ccm verd. Essigsäure, D. 1,041 u. 10 ccm Bzl., der ein gelber, fettlöslicher, u. ein blauer, im Fett unl., Farbstoff zugesetzt ist, gibt mit einem aus Bzl. oder Bzl.-haltigen Mischungen bestehenden Motortreibmittel eine klare grüne Mischung, mit Tetralin erhält man eine gelbe obere u. eine blaue untere Schicht. (Oe. P. 95242 vom 19/10. 1922, ausg. 10/12. 1923.) FRANZ.